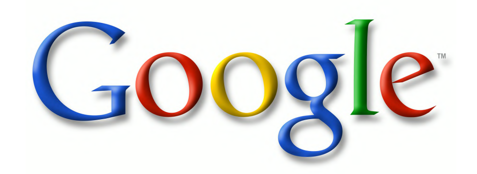

Google





Zeitschrift

für

norganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Zürich.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

en am 25. Januar 1908. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften hiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 8.—.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt.)

Dieses Heft ist ausgegeben am 25. Januar 1908.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 21. Januar 1908):

N. Parravano und A. Pasta, Über Chromate. (16. Januar 1908.)
H. G. Denham, Elektrochemische Bestimmung der Hydrolyse des blauen und grünen Chromisulfats. (18. Januar 1908.)
H. G. Denham, Anomales Verhalten bei der Hydrolyse der Salze von Zn, Mg, Th, Ce, Ni und Co. (18. Januar 1908.)
H. Franzen, Zur Analyse hochprozentiger Gase. (20. Januar 1908).

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

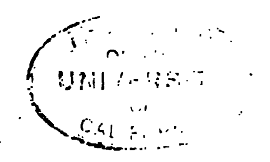
Unter Mitwirkung von

herausgegeben von

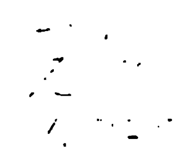
G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Zürich.

Siebenundfünfzigster Band.

Mit 56 Figuren im Text und 17 Tafeln.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1908.





Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 25. Januar 1908.

Seite

Heft 2.

Ausgegeben am 15. Februar 1908.

Heft 3.

Ausgegeben am 4. März 1908.

Heft 4.

Ausgegeben am 27. März 1908.



Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

LVIII.

Über die Legierungen des Kupfers mit Kobalt, Eisen, Mangan und Magnesium.

Von

R. SAHMEN.

Mit 10 Figuren im Text und 3 Tafeln.

Einleitung.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen binären Legierungen des Kupfers mit Kobalt, Eisen, Mangan und Magnesium sind im Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen nach der von Herrn Professor G. TAMMANN[1] ausgearbeiteten Methode thermisch untersucht worden. Die Ergebnisse der thermischen Analyse wurden durch eine mikroskopische Untersuchung angeschliffener Proben der Legierungen geprüft. Da die praktische Anwendung der thermischen Analyse schon in zahlreichen Mitteilungen[2] aus dem Institut für anorganische Chemie eingehend beschrieben ist, will ich hier nicht näher darauf eingehen, sondern mich gleich der Besprechung der einzelnen Legierungen zuwenden.

1. Kobalt-Kupferlegierungen.

Die Legierungen des Kupfers mit Kobalt sind bis jetzt weder thermisch noch mikroskopisch untersucht worden.

Die von mir benutzten Ausgangsmaterialien waren elektrolytisches Kupfer und reines, nickelfreies Kobalt. Das Gesamtgewicht beider Metalle betrug bei allen Versuchen 20 g. Die Metalle wurden in elektrisch geheizten Porzellanröhren, durch die trockener Wasserstoff geleitet wurde, zusammengeschmolzen. Da aber Wasserstoff bei hohen Temperaturen aufs Thermoelement einwirkt, wurde er,

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 303; **45** (1905), 24; **47** (1905), 289.

[2] *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), u. folg.

nachdem alles geschmolzen war, durch Stickstoff ersetzt, hierauf das Thermoelement eingeführt und schliefslich die Abkühlungs- und Erhitzungskurven in einer Stickstoffatmosphäre aufgenommen. Als Fixpunkte dienten bei der Eichung des Thermoelementes die Schmelzpunkte des Kupfers = 1084°[1] und des Nickels = 1451°[2].

Die Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die mit t_a bezeichneten Spalten der Tabelle enthalten die Temperaturen

Tabelle 1.

Gewichtsprozente		Temperatur der Knicke			Haltepunkte: Temperatur			Haltepunkte: Zeitdauer
Cu	Co	t_a	t_e	t_0	t_a	t_e	t_0	$\Delta z \cdot \frac{dt}{dz}$
0	100	1493	1493	1493	Krystallisationsdauer des Co = 120			
5	95	1472	1481	1476				
10	90	1460	1461	1460				
15	85	1439	1441	1440				
20	80	1424	1438	1431	1100			11
30	70	1400	—	—	1102			21
40	60	1383	1399	1391	1097	1110	1103	37
50	50	1382	1386	1384	1104	1105	1104	61
60	40	1368	1374	1371	1101	1107	1104	67
70	30	1362	1365	1363	1105	1108	1106	93
80	20	1300	—	—	1105	1117	1111	99
90	10	1208	—	—	1109	1110	1108	129
95	5				1111	1111	1111	148
96	4				1105	1111	1108	160
98	2	1092	1095	1093				
99.5	0.5	1085	1091	1088				
100	0	1079	1089	1084	Krystallisationsdauer des Cu = 154			

der auf den Abkühlungskurven beobachteten Knicke und Haltepunkte, die mit t_e bezeichneten Spalten die auf den Erhitzungskurven gefundenen Temperaturen. Die Spalten t_0 enthalten das arithmetische Mittel beider Temperaturen. Die aus den Abkühlungskurven ermittelten Haltezeiten (Δz) wurden mit der Abkühlungsgeschwindigkeit $\left(\frac{dt}{dz} = \text{Grad Celsius in der Sekunde}\right)$ multipliziert,

[1] Holborn und Day, *Drudes Ann. Phys.* 2 (1900), 535.

[2] Ruer, *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 224.

und die so korrigierten Werte wurden in die letzte Spalte der Tabelle eingetragen. Auf Grund der Tabelle wurde das Diagramm Fig. 1 gezeichnet. Die Zeitdauer der Umsetzung bei 1110° ist unten senkrecht auf der Konzentrationsachse aufgetragen.

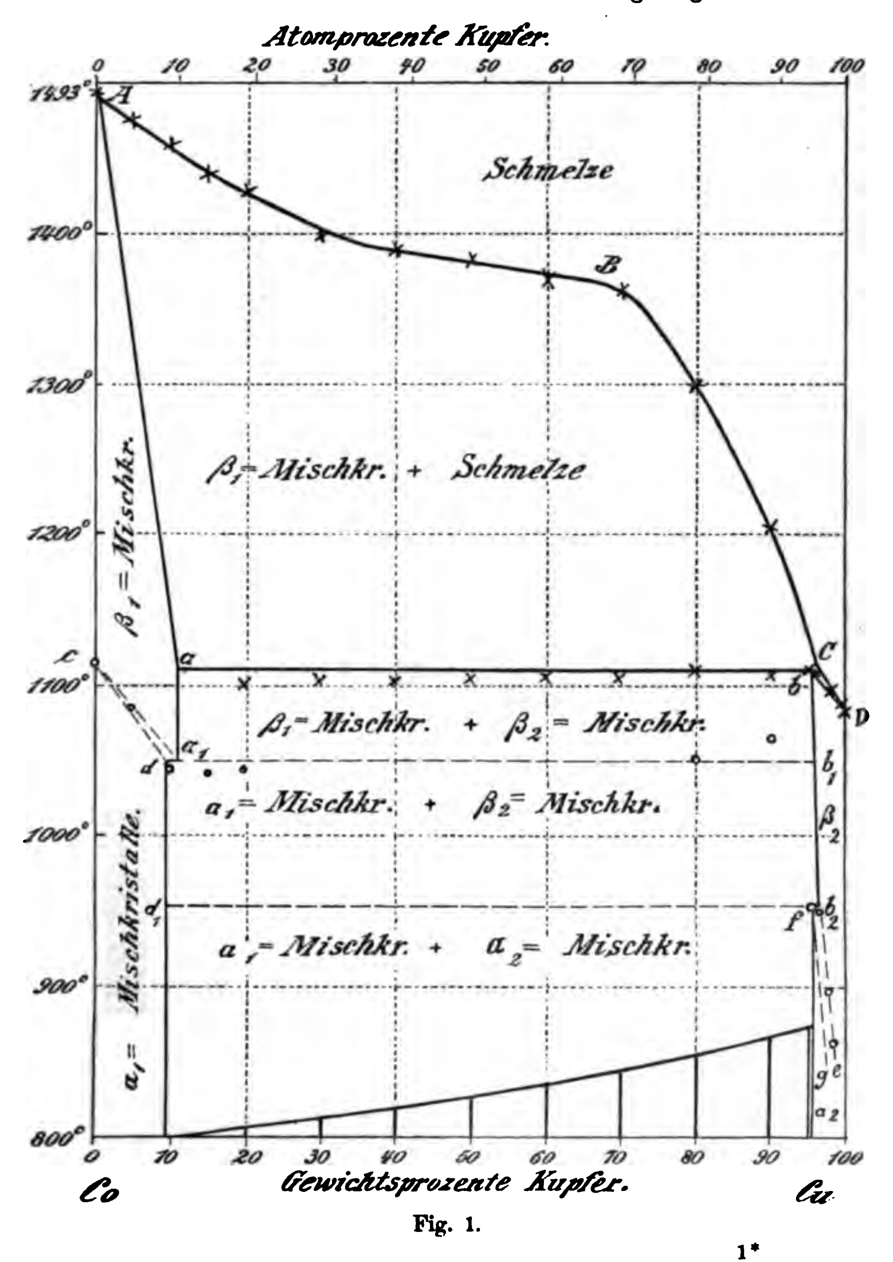


Fig. 1.

Wie aus dem Diagramm zu ersehen ist, krystallisieren aus Schmelzen, von 0—10 % Kupfer beim Überschreiten der Kurve *AB*, Mischkrystalle von β-Kobalt mit Kupfer, die im Diagramm mit β_1 bezeichnet sind. Die Linie *Aa* gibt die Zusammensetzung der Mischkrystalle an, welche mit den Schmelzen, deren Zusammensetzung durch die Linie *ABC* angegeben wird, im Gleichgewicht sind. Die Punkte der Linie *Aa* sind nicht bestimmt worden, da das Ende der Krystallisation auf jenen Abkühlungskurven nicht zu erkennen war. Doch ist die Lage dieser Linie durch den Punkt *A* und den Punkt *a*, bei dem die Zeitdauer der Krystallisation auf der Horizontalen *ab* Null wird, bestimmt. Von 0—10 % Kupfer ist die Krystallisation beim Überschreiten der Linie *Aa* beendet.

Bei kupferreichen Schmelzen, die zwischen *a* und *b* liegen, bewegt sich die Zusammensetzung der Schmelze auf der Kurve *ABC* bis zum Punkt *C*. Wenn sie bei 1110° in diesem Punkte angelangt ist, bildet sich aus einem Teil des gesättigten Mischkrystalles *a* und aus der Schmelze *C* das Endglied *b* einer neuen Mischkrystallreihe, die im Diagramm mit β_2 bezeichnet ist. Der Rest der Schmelze wird bei der Krystallisation von *b* verbraucht. Aus Schmelzen, die zwischen *b* und *C* liegen, krystallisieren primär wiederum die kobaltreichen Mischkrystalle, die sich aber bei 1110° vollständig in den Mischkrystall *b* umsetzen. Nachdem alle kobaltreichen Krystalle verbraucht sind, bewegt sich die Schmelze längs der Kurve *CD* abwärts, während die Zusammensetzung der Mischkrystalle sich längs der Kurve *bD* ändert. Aus Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen *C* und reinem Kupfer liegt, krystallisieren die kupferreichen Mischkrystalle primär.

Der gesättigte Mischkrystall *b* enthält etwa 95.5 Gewichtsprozent Kupfer. Denn auf der Schliffläche eines Regulus mit 95 % Kupfer sieht man unter dem Mikroskop in der kupferroten Grundmasse noch kobaltfarbige Krystalle, während die Legierung mit 96 % Kupfer ganz homogen ist. Das Intervall zwischen *CD* und *bD* ist so klein, daſs es sich nicht bestimmen lieſs. Auch die Lage des Punktes *C* konnte nicht genauer festgestellt werden. Er liegt jedenfalls sehr nahe an *b*. Der bei 1110° gesättigte kobaltreiche Mischkrystall *a* enthält ungefähr 10 Gewichtsprozent Kupfer, wie man durch Extrapolation aus den Haltezeiten findet, worauf schon oben hingewiesen wurde. Diese Bestimmung ist aber unsicher, und der Krystall *a* kann auch einige Prozente Kupfer mehr oder weniger enthalten. Denn ein Fehler von einer Sekunde bei der Bestimmung

der Haltezeiten verschiebt den Punkt *a* schon um 2 %, weil die Horizontale *a C* sich fast über das ganze Diagramm erstreckt, und daher von der Zeitenkurve unter einem sehr spitzen Winkel geschnitten wird.

Daſs der Punkt *a* nicht weit von 10 % Kupfer liegen kann, geht auch aus der Struktur der Legierungen in diesem Gebiet hervor, denn auf der Schliffläche des Regulus mit 10 % Kupfer findet man bei einer 650fachen Vergröſserung kein Kupfer, während man im Regulus mit 15 % Kupfer schon bei 60facher Vergröſserung sehen kann, daſs die primär ausgeschiedenen kobaltgrauen Mischkrystalle von einer dünnen kupferroten Schicht umgeben sind.

Da sowohl β-Kobalt[1] als auch Kupfer mit β-Nickel[2] eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden, müssen die β_1- und β_2-Kobalt-Kupfermischkrystalle ein und derselben krystallographischen Klasse angehören, und wir dürfen streng genommen, bei den Kobalt-Kupferlegierungen nicht von einer β_1-Reihe und einer β_2-Reihe, sondern nur von einer Mischungsreihe mit einer Lücke sprechen.

Bei der Abkühlung wandelt sich das β-Kobalt bekanntlich um; das bei hohen Temperaturen nicht magnetisierbare Kobalt wird magnetisierbar. Da diese Umwandlung thermisch nicht nachgewiesen werden kann, so wurde dieselbe in folgender Weise untersucht. Zwischen beide Hälften eines zersägten Regulus wurde die Lötstelle eines Thermoelementes geklemmt. Beide Drähte des Thermoelementes waren voneinander und vom Regulus durch dünne Glimmerplatten isoliert. Der Regulus wurde, damit er nicht zu schnell abkühlt, mit Asbestpapier umwickelt, darauf erhitzt, und von Zeit zu Zeit in die Nähe einer beweglichen Magnetnadel gebracht. Auf diese Weise wurde die Temperatur bestimmt, bei welcher der Regulus seine Magnetisierbarkeit verliert. Um die Temperatur zu finden, bei welcher die Magnetisierbarkeit bei der Abkühlung wieder auftritt, wurde der glühende Regulus so lange in der Nähe der Magnetnadel gehalten, bis er sie wieder anzog. Die Temperatur, bei welcher dieses stattfand, wurde am Galvanometer abgelesen und notiert. Die so gefundenen Temperaturen des Verlustes und der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit sind in der Tabelle 2 zusammengestellt und in das Diagramm Fig. 1 eingetragen (Kurven $c\,a_1\,b_1$ und $d_1\,b_2\,e$).

Wie aus der Tabelle und dem Diagramm zu ersehen ist, sinkt die Umwandlungstemperatur der kobaltreichen Mischkrystalle mit

[1] W. GUERTLER und G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 353.
[2] W. GUERTLER und G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 25.

Tabelle 2.

Gewichtsprozente Cu	Gewichtsprozente Co	Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen	Temperatur der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit bei der Abkühlung
0	100	1120	1115
5	95	1085	1090
10	90	1045	1040
15	85	1050	1030
20	80	1045	1040
80	20	1040	1050
90	10	1070	1065
95	5	970	950
96	4	975	930
97	3	900	895
98	2	880	850

steigendem Kupfergehalt von 1115° bis auf 1050° bei einem Gehalt von 10 % Kupfer. Von hier bis 90 % Kupfer bleibt die Umwandlungstemperatur konstant. Daraus folgt, dafs der bei 1050° gesättigte kobaltreiche β_2-Mischkrystall a_1, ebenso wie der bei 1110° gesättigte Mischkrystall a ungefähr 10 % Kupfer enthält. Die Linie *cd* beschreibt das Ende der magnetischen Umwandlung. Es ist klar, dafs jenes Verfahren nur die Temperatur des Verschwindens der Magnetisierbarkeit zu bestimmen gestattet. Zur Feststellung eines Umwandlungsintervalles wäre eine quantitative Methode heranzuziehen.

Wie wir sahen, bestehen die Legierungen von 10—95.5 % Kupfer bei 1050° aus einem Konglomerat der gesättigten Mischkrystalle a_1 und b_1. Entsprechend der plötzlichen Änderung der Konzentration der beiden gesättigten Mischkrystalle a_1 und b_1 ist eine diskontinuierliche Änderung der magnetischen Umwandlungstemperatur dieser beiden gesättigten Mischkrystalle zu erwarten. Diese diskontinuierliche Änderung konnte auch in der Tat nachgewiesen werden. Die Legierung mit 95 % Kupfer besteht hauptsächlich aus dem gesättigten Mischkrystall b_1. Infolgedessen wurde hier die magnetische Umwandlung bei 950° gefunden. Bei 96 % Kupfer fand sie bei einer etwas niedrigeren Temperatur statt. Mit steigendem Kupfergehalt bis zu 98 % Kupfer fällt die Umwandlungstemperatur schnell ab. Die Legierung mit 99.0 % Kupfer war bei Zimmertemperatur noch magnetisierbar. Der Magnetismus war aber

so schwach, dafs die Umwandlungstemperatur nicht bestimmt werden konnte. Bei 99.5 % Kupfer konnte bei Zimmertemperatur keine Magnetisierbarkeit mehr nachgewiesen werden. Der weitere Verlauf der Umwandlungskurve $b_2 e$ konnte daher nicht verfolgt werden.

Der Kurve $b_2 e$, welche den Beginn der magnetischen Umwandlung der kupferreichen Mischkrystalle beschreibt, mufs noch eine zweite Kurve fg entsprechen, durch welche das Ende dieser Umwandlung beschrieben wird. Doch auch diese Kurve kann, wie die Kurve cd, nur bei Anwendung einer quantitativen Untersuchungsmethode festgelegt werden.

Bei den Legierungen mit 90 % und weniger als 90 % Kupfer konnte die Temperatur des Verschwindens und der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit der kupferreichen Mischkrystalle nicht beobachtet werden, da sie hier durch den Magnetismus der kobaltreichen Mischkrystalle verdeckt wird. Durch quantitative Methoden dürfte festzustellen sein, dafs die Kurve der magnetischen Permeabilität in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur für die Legierungen von 10—95.5 % Kupfer zwei Diskontinuitätssprünge besitzt, von denen der erste bei 950° der Umwandlung des gesättigten Mischkrystalles f und der zweite bei 1050° der Umwandlung des gesättigten Mischkrystalles d entspricht.

Nach W. Guertler[1] kann die Konzentration des Endgliedes einer Reihe von Mischkrystallen auch aus der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Konzentration ermittelt werden. Bei der Konzentration, welche der Zusammensetzung des Endgliedes der Mischkrystallreihe entspricht, findet sich auf jener Kurve ein Knick. Reichardt[2] hat die elektrische Leitfähigkeit der Kobalt-Kupferlegierungen bestimmt. Aus seinen Angaben ermittelte Guertler die Konzentration des gesättigten Mischkrystalles zu etwa 95 % Kupfer, was mit den Resultaten der mikroskopischen Untersuchung, welche, wie schon oben mitgeteilt, etwa 95.5 % Kupfer ergab, gut übereinstimmt. Zwischen 0 und 10 % Kupfer hat Reichardt keine Leitfähigkeitsbestimmungen gemacht, so dafs die Zusammensetzung des gesättigten kobaltreichen Mischkrystalles aus seinen Angaben nicht bestimmt werden kann.

Reichardt[2] hat auch die Thermokräfte der Kobalt-Kupfer-

[1] *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 397.
[2] *Drudes Ann. Phys.* **6** (1901), 832.

legierungen gegen reines Kupfer bestimmt. Die Kurve dieser Thermokräfte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen ist in Fig. 2 wiedergegeben. Die Ordinaten stellen die Thermokräfte für 1° C in Millionstel Volt dar. Die Diskontinuität bei etwa 60 % Kupfer rührt daher, dafs die Thermokräfte der Legierungen mit weniger als 60 % Kupfer an gegossenen Stäben, mit mehr als 60 % Kupfer aber an gezogenen Drähten bestimmt

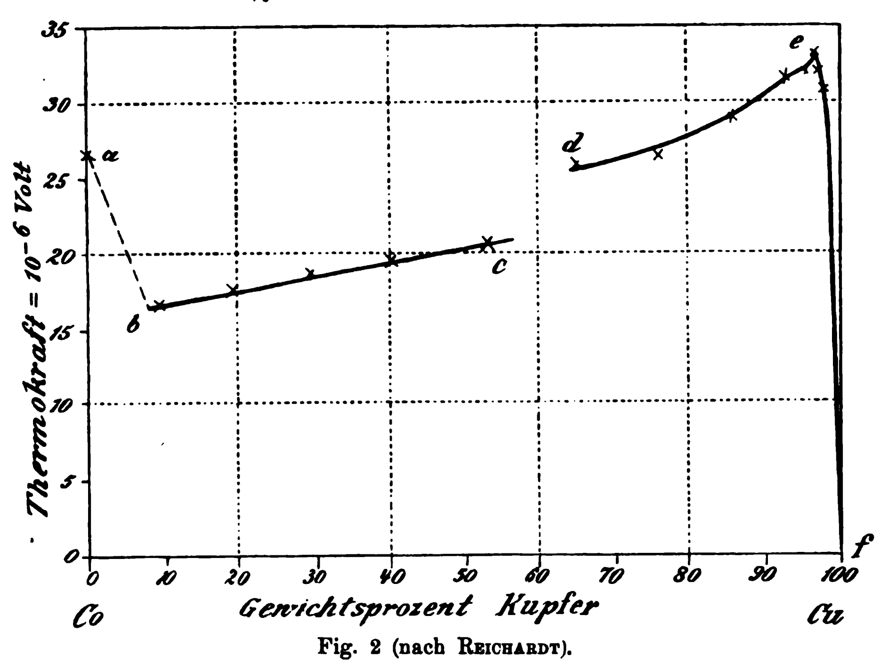


Fig. 2 (nach Reichardt).

wurden. Das Kurvenstück *ef* stellt die Thermokraft der kupferreichen Mischkrystalle dar und die Kurvenstücke *ed* und *cb* die Thermokräfte der Konglomerate aus den gesättigten kupfer- und kobaltreichen Mischkrystallen. Das Kurvenstück *ab*, welches den Thermokräften der kobaltreichen Mischkrystalle entspricht, ist nicht näher bestimmt. Wie man am Diagramm sieht, nimmt die Thermokraft der kupferreichen Mischkrystalle mit zunehmendem Kobaltgehalt schnell zu, während die Thermokraft der Konglomerate mit wachsendem Kobaltgehalt abnimmt. Die der Zusammensetzung des gesättigten Mischkrystalles entsprechende Spitze der Kurve *e* liegt bei 97 % Kupfer. Sie weicht also nur um 1—2 % von den aus der Leitfähigkeit und der Struktur ermittelten Zusammensetzungen ab.

Die Struktur der Kobalt-Kupferlegierungen sieht man auf den

Figg. 1—3 (Tafel I). Auf allen drei Bildern ist der helle, primär gebildete Bestandteil der kobaltreiche Mischkrystall. Er ist vom dunklen kupferreichen Mischkrystall umgeben, der durch eine ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung oxydiert ist. Mit wachsendem Kupfergehalt nimmt die Menge des hellen Strukturelementes schnell ab, und in den kupferreichen Legierungen ist, wie man in Fig. 3 sieht, der kobaltreiche Mischkrystall in schönen Dendriten krystallisiert.

Die Bruchfläche der Legierungen mit 15 % und mehr Kupfer ist rot, weil beim Brechen nicht die kobaltreichen Krystalle, sondern die weniger widerstandsfähigen kupferreichen Krystalle, welche die ersteren umhüllen, zerrissen werden. Die Schliffläche dagegen ist noch bei höherem Kupfergehalt grau. Der Schliff mit 30 % Kupfer ist mit blofsem Auge von reinem Kobalt nicht zu unterscheiden. Der Schliff mit 40 % Kupfer ist aber schon schwach rötlich. Mit weiter zunehmenden Gehalt an Kupfer geht die Farbe der Schliffflächen allmählich in die Farbe des reinen Kupfers über.

Nach der Mohsschen Härteskala ist die Härte der kobaltreichen Mischkrystalle gleich 4 und die Härte der kupferreichen Mischkrystalle gleich 3.

2. Eisen-Kupferlegierungen.

Über die Legierungen des Eisens mit Kupfer gibt es eine umfangreiche Literatur. Da aber in fast allen älteren Arbeiten nicht gröfsere Konzentrationsgebiete, sondern nur einzelne Legierungen von einer bestimmten Zusammensetzung beschrieben wurden, und aufserdem gewöhnlich nichts über den Kohlenstoffgehalt des Eisens gesagt ist, sind sie für uns nicht von Interesse. Ich will sie daher nicht alle besprechen, sondern verweise nur auf die Zusammenstellung der Literatur bei I. E. Stead.[1]

Von den älteren Autoren möchte ich nur D. Mushet[2] erwähnen. Dieser beobachtete schon 1835, dafs die Löslichkeit des Kupfers im geschmolzenen Eisen durch Kohlenstoff stark herabgesetzt wird. Nach seinen Mitteilungen löst geschmolzenes kohlenstoffarmes Schmiedeeisen mehr als die gleiche Gewichtsmenge Kupfer; geschmolzener Stahl und weifses Gufseisen lösen ungefähr $^1/_5$ ihres Gewichtes an Kupfer, und in grauem Gufseisen ist Kupfer ganz

[1] *Bull. Soc. Encourag. Industr.* 102 (1902), 266; *Engineering* 72 (1901), 851.
[2] *Philos. Magas.* [3] 6 (1835), 81.

unlöslich. Mushet kam zu diesen Resultaten bei einer makroskopischen Besichtigung der Bruchflächen seiner Legierungen. Schliffflächen hat er nicht untersucht.

Die ersten umfassenderen mikroskopischen Untersuchungen stammen von I. E. Stead[1] und V. O. Pfeiffer.[2]

Stead stellte seine Legierungen aus Eisenproben mit 99.5 % Eisen, 0.3 % Mangan, 0.035 % Kohlenstoff und geringen Beimengungen von Silicium, Schwefel, Phosphor und Kupfer dar. Nach Stead sind geschmolzenes Kupfer und Eisen in allen Verhältnissen mischbar. Eine Schichtenbildung hat er nicht beobachtet. Die Legierungen mit weniger als 2.73 % Eisen bestehen aus homogenen Mischkrystallen; Legierungen mit 2.73—92 % Eisen — aus eisenfarbigen Mischkrystallen, die vom kupferfarbigen gesättigten Mischkrystall mit 2.73 % Eisen umgeben sind. Die Legierungen mit mehr als 92 % Eisen enthalten nur eisenfarbige Mischkrystalle und kein freies Kupfer. Schmelz- und Umwandlungspunkte hat Stead nicht bestimmt. Aufserdem fand er, ebenso wie Mushet, dafs ein Zusatz von Kohlenstoff die Löslichkeit von Kupfer in Eisen herabsetzt.

Pfeiffer benutzte als Ausgangsmaterial für seine Legierungen schwedisches Nageleisen mit 0.037 % Kohlenstoff und ganz geringen Beimengungen von Silicium, Mangan, Phosphor und Schwefel. Er untersuchte Legierungen mit 0.5—35 % Kupfer. Auf der ungeätzten Schliffläche einer langsam gekühlten Probe mit 0.5 % Kupfer fand er bei 1500facher Vergröfserung noch freies Kupfer. Daraus schlofs er, dafs α-Eisen mit Kupfer keine Mischkrystalle bildet. Ferner nimmt er an, dafs die Kupferkörner in schnell gekühlten Proben regelmäfsig nach den krystallographischen Achsen des reinen Eisens angeordnet sein müfsten, falls Mischkrystallbildung zwischen γ-Eisen und Kupfer besteht. Da er aber die Kupferkörner auf den Schliffflächen der schnell gekühlten Proben unregelmäfsig verteilt fand, glaubt der Verfasser, dafs γ-Eisen und Kupfer keine Mischkrystalle bilden. Aus dem Umstande, dafs die Kupferausscheidungen immer kreisrund sind, und der Schmelzpunkt des Eisens durch Kupfer angeblich nicht erniedrigt wird, folgerte Pfeiffer, dafs Kupfer im geschmolzenen Eisen nicht gelöst, sondern nur suspendiert wird. Dafs Pfeiffer keine Erniedrigung des Eisenschmelzpunktes durch

---

[1] S. Anm. 1 auf S. 9.

[2] *Metallurgie* 3 (1906), 281.

Kupferzusatz gefunden hat, ist auffallend, da nach meinen Beobachtungen, wie hier vorausgeschickt werden mag, des Schmelzpunkt des Eisens durch 35 % Kupfer bereits um 100° erniedrigt wird.

Um die Widersprüche zwischen STEADS und PFEIFFERS Ansichten aufzuklären, unternahm ich die Ausarbeitung eines Zustandsdiagrammes auf Grund einer thermischen, mikroskopischen und magnetischen Untersuchung.

Als Ausgangsmaterialien dienten elektrolytisches Kupfer und KRUPPsches Flufseisen, welches nach einer in den KRUPPschen Werken ausgeführten Analyse folgende Beimengungen enthielt:

$$C = 0.07\,\%,$$
$$Si = 0.06\,\%,$$
$$Mn = 0.10\,\%,$$
$$P < 0.01\,\%,$$
$$S = 0.019\,\%,$$
$$Cu = 0.015\,\%.$$

Die abzuwiegenden Mengen beider Komponenten wurden so berechnet, dafs die Summe ihrer Volumina 2.9 ccm betrug. Die Metalle wurden im elektrischen Ofen in einem Porzellanrohr zusammengeschmolzen. Über die Schmelze wurde langsam trockener Stickstoff geleitet. Die Schmelze wurde jedesmal 20—40° über dem Schmelzpunkt des Eisens erhitzt und mit einem Porzellanstabe gerührt. Darauf wurde die Abkühlungskurve aufgenommen. Eine Impfung wurde dadurch erzielt, dafs der Porzellanrührer in den kälteren Teil des Schmelzrohres hinaufgezogen und im geeigneten Augenblick wieder in die Schmelze getaucht wurde. Bei den mit Impfung aufgenommenen Abkühlungskurven betrug die Unterkühlung nie mehr als 15°, während die Schmelze ohne Impfung bis 40° unterkühlt werden konnte.

Durch Impfung und langsame Abkühlung wurde erreicht, dafs der Unterschied zwischen den auf den Abkühlungskurven gefundenen Krystallisationstemperaturen und den auf den Erhitzungskurven beobachteten Schmelzpunkten gewöhnlich nur 1—5° betrug. Nur selten erreichte die Differenz 10—12°. Trotzdem sind in die Tabelle 3 nur die aus den Abkühlungskurven ermittelten Werte aufgenommen, weil bei einigen Versuchen das Ende der Schmelzung auf den Erhitzungskurven nicht scharf ausgeprägt war.[1]

---

[1] Zur Korrektur des Thermoelementes wurden hier und bei den Mangan-,

Tabelle 3.

Gewichtsprozente		Beginn der Krystallisation		Haltepunkt	
Cu	Fe	Temperatur	$\frac{\Delta z}{m} \cdot \frac{dt}{dz}$	Temperatur	$\frac{\Delta z}{m} \cdot \frac{dt}{dz}$
0	100	1532	5.1		
1.0	99.0	1531			
2.5	97.5	1518			
5.1	94.9	1506			
9.9	90.1	1490			
15.0	85.0	1481		1097	0.15
20.0	80.0	1460			
20.3	79.7	1452		1095	0.5
29.1	70.9	1441		1085	1.1
40.7	59.3	1435		1103	1.6
50.4	49.6	1431		1098	2.2
59.0	41.0	1427		1099	2.4
70.0	30.0	1425		1105	3.1
79.9	20.1	1375		1100	3.5
89.6	10.4	—		1105	4.2
97.0	3.0			1095	4.6
97.5	2.5	1092			
98.0	2.0	1096			
98.7	1.3	1090			
100	0	1084	5.1		

Die auf den Abkühlungskurven bei 1100° beobachteten Haltezeiten (ausgedrückt in Sekunden) wurden mit der Abkühlungsgeschwindigkeit (Grad Celsius in der Sekunde) multipliziert und durch das Gewicht des Regulus (in Gramm) dividiert. Die derart korrigierten Haltezeiten sind in der letzten Spalte der Tabelle 3 enthalten.

Nach den Daten der Tabelle 3 ist das Diagramm Fig. 3 gezeichnet, welches dem Diagramm der Kobalt-Kupferlegierungen auffallend ähnlich ist.

Aus dem Diagramm ersehen wir zunächst, dafs geschmolzenes Eisen und Kupfer in allen Verhältnissen mischbar sind, da die Krystallisationskurve *ABCD* keinen horizontalen Teil aufweist. Es

Kupfer- und Magnesium-Kupferlegierungen aufser den Schmelzpunkten des Nickels und Kupfers noch die Schmelzpunkte des Antimons = 630.5° und des Bleis = 326.9° benutzt.

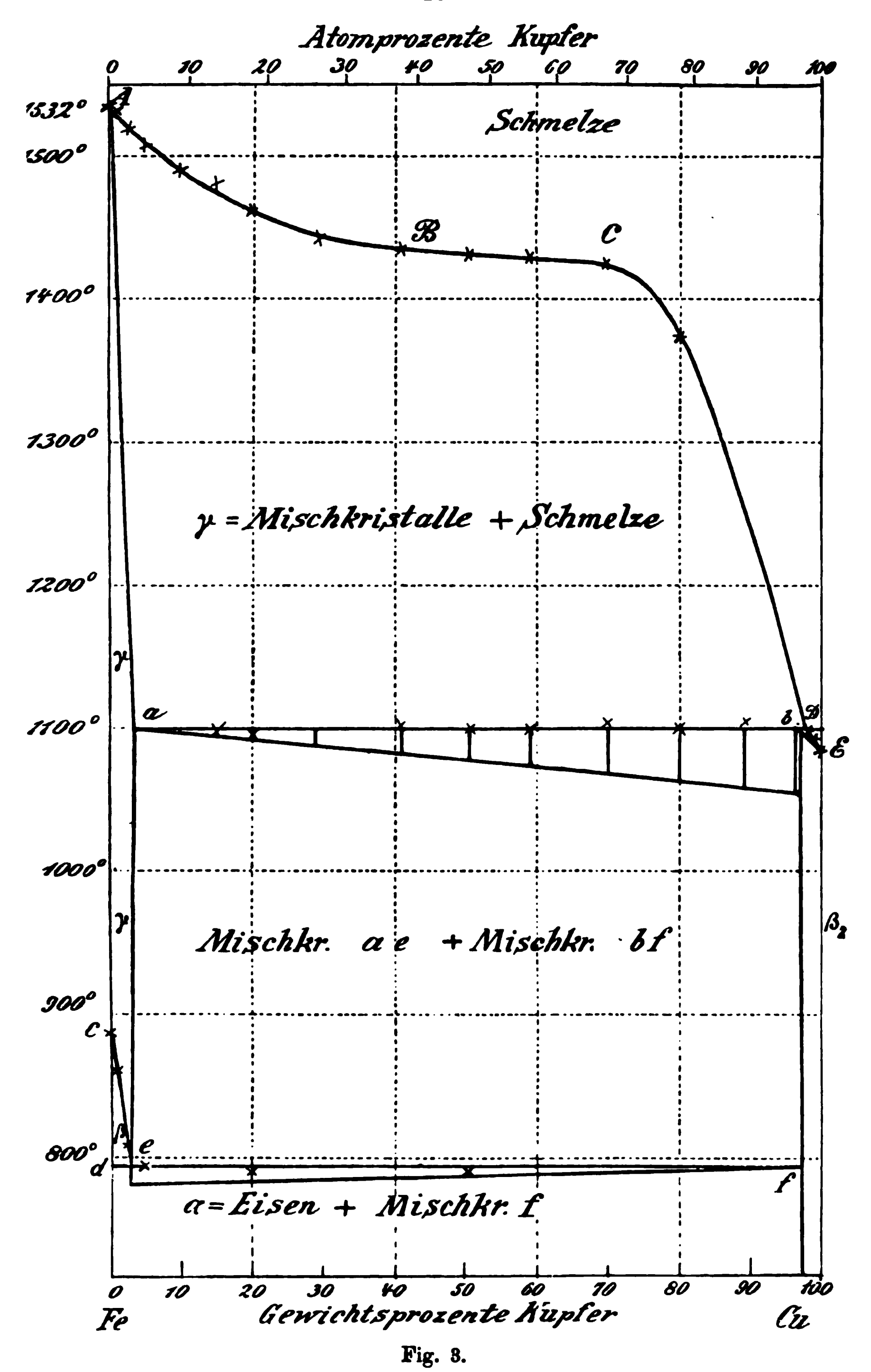

Atomprozente Kupfer
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
1532°
1500°
1400°
1300°
1200°
1100°
1000°
900°
800°
A
Schmelze
B
C
γ = Mischkristalle + Schmelze
γ
a
b
D
E
Mischkr. a e + Mischkr. b f
β₂
c
β
e
d
f
α = Eisen + Mischkr. f
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Fe
Gewichtsprozente Kupfer
Cu

Fig. 3.

könnte der Einwand erhoben werden, dafs das Stück BC in W
lichkeit horizontal verläuft, die im Diagramm angegebene Tempera
erniedrigung auf Beobachtungsfehlern beruht, und daher die Schm
im Konzentrationsgebiet BC aus zwei flüssigen Phasen besteht. W
dies der Fall wäre, müfsten jedoch auf den Abkühlungskurven
Konzentrationsgebiet AB Haltepunkte bei der Temperatur
Punktes B zu finden sein. Da dort aber keine Haltepunkte
traten, so können die Eisen-Kupferschmelzen nicht aus zwei flüss
Phasen bestehen.

Zur Kontrolle dieser Folgerung aus der thermischen Ur
suchung wurde eine Schmelze aus 51 % Kupfer und 49 % E
eine Stunde einer Temperatur von 1580° ausgesetzt. Eine mi
skopische Besichtigung der Schliffläche des dabei erhaltenen Reg
ergab, dafs das Eisen und Kupfer im Regulus gleichmäfsig ver
waren und eine Tendenz zur Schichtenbildung nicht bestand.

Ferner sehen wir aus dem Diagramm, dafs die Krystallisa
in ähnlicher Weise verläuft wie bei den Kobalt-Kupferschmel
Beim Überschreiten der Kurve $ABCD$ krystallisieren primär Mi
krystalle von γ-Eisen mit Kupfer. Das Gebiet dieser Krys
wird durch die Linie Aa begrenzt. Bei 1100° reagiert der
der Schmelze D mit dem gesättigten Mischkrystall a unter Bild
von b, dem Endgliede einer kupferreichen Mischkrystallreihe.
Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen D und reinem Ku
liegt, krystallisieren die kupferreichen Mischkrystalle primär.

Das Endglied b dieser Reihe liegt zwischen 97.0 und 97.
Kupfer, denn der Regulus mit 97.5 % Kupfer ist vollkom
homogen, während man auf der Schlifffläche eines Regulus mit 97.
Kupfer unter dem Mikroskop in der kupferfarbigen Grundm
schon eisenfarbige Krystalle findet. Das Krystallisationsinte
zwischen DE und bE liegt innerhalb der Grenzen der Versu
fehler und konnte daher nicht genauer bestimmt werden. Eb
konnte die Lage des Punktes D nicht sicher festgestellt werden.
liegt sehr nahe an b. Der bei 1100° gesättigte eisenreiche Mi
krystall enthält ungefähr 3.5 % Kupfer. Aus denselben Grü
wie bei den Kobalt-Kupferlegierungen konnte seine Konzentra
nicht genau bestimmt werden.

Die Tabelle 4 enthält die thermisch bestimmten Umwandlu
punkte der Eisen-Kupferlegierungen, und in Fig. 4 sind sie graph
dargestellt. Aus dem Diagramm ersieht man, dafs die Umwandlu
temperatur von γ- in β-Eisen durch einen Zusatz von Kupfer

Tabelle 4.

Gewichtsprozente		Umwandlung in unmittelbar gekühlten Schmelzen		Umwandlung nach Erhitzung auf 900—1000°	
Cu	Fe	Temperatur	$\frac{\Delta z}{m} \cdot \frac{dt}{dz}$	Temperatur	$\frac{\Delta z}{m} \cdot \frac{dt}{dz}$
0	100	878	0.7	888	0.6
1.0	99.0	833	—	860	—
2.5	97.5	764	—	809	—
5.1	94.9	723	0.7	793	1.2
9.9	90.1	716	2.0	nicht gesucht	
15.0	85.0	717	2.1	„	
20.0	80.0	706	1.6	788	1.3
50.4	49.6	711	1.3	790	0.5

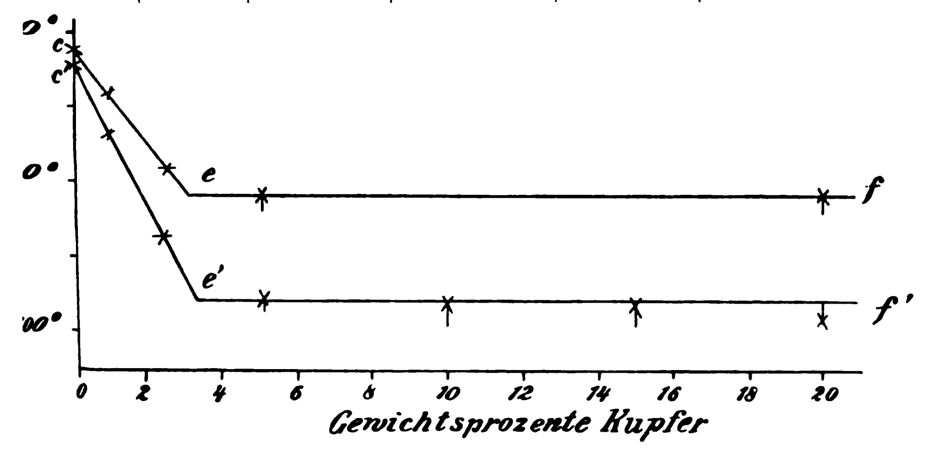


Fig. 4.

niedrigt und bei einem Gehalt von 3, 2—3, 4 % Kupfer konstant wird. Die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur durch Kupfer beweist ganz sicher, dafs γ-Eisen mit Kupfer Mischkrystalle bildet, und dafs PFEIFFERS[1] Ansicht, dafs Eisen mit Kupfer nicht isomorph sei, nicht richtig ist.[2]

[1] l. c. S. 10.

[2] Dafs die Umwandlungstemperatur von γ-Eisen in β-Eisen durch Kupfer erniedrigt wird, hat schon OSMOND beobachtet (*Compt. rend.* **110** (1890), 242). Er sagt, dafs in zwei Proben mit 4.44 % Kupfer und 0.10 % Kohlenstoff und mit 4.1 % Kupfer und 0.183 % Kohlenstoff der Umwandlungspunkt von γ- in β-Eisen so weit erniedrigt werde, dafs er mit dem Umwandlungspunkt von β- in α-Eisen zusammenfalle. Da er aber nicht angibt, wie weit der Umwand-

Die Umwandlungstemperatur hängt von der Art der Abkühlung ab. Wird der Regulus unmittelbar nach der Krystallisation der Schmelze weiter abgekühlt, so tritt die Umwandlung erst 720° mit Unterkühlung ein. (Kurve *c′e′f′* in Fig. 4). Wird dagegen der Regulus, nachdem er sich schon einmal umgewandelt hat, auf 900 bis 1000° erhitzt, so findet die Umwandlung schon bei 790° statt. (*cef* in Fig. 4.) Diese Umwandlung findet nach wiederholtem Erhitzen immer wieder bei derselben Temperatur statt. Ins Diagramm Fig. 3 ist nur die obere Umwandlungskurve aufgenommen.

Da die Umwandlungswärme von β- in α-Eisen klein ist, konnte diese Umwandlung thermisch nicht gefunden werden, dagegen konnte sie magnetisch bestimmt werden. Es wurde dieselbe Untersuchungsmethode angewandt wie bei den Kobalt-Kupferlegierungen. Die Resultate sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Wie aus der

Tabelle 5.

Gewichtsprozente		Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen	Temperatur der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit bei der Abkühlung
Cu	Fe		
0	100	840	800
1	99	800	800
2.5	97.5	795	790
5	95	790	790
20	80	805	795
40.7	59.3	800	785

Tabelle zu ersehen ist, wird die Temperatur der Umwandlung von β- in α-Eisen durch Kupfer nicht nachweislich beeinflufst. Es ist daher wahrscheinlich, dafs α-Eisen mit Kupfer keine Mischkrystalle bildet. Hiermit stimmt die Beobachtung PFEIFFERS[1] überein, der,

lungspunkt in seiner dritten Probe, die 0.847 % Kupfer und 0.102 % Kohlenstoff enthielt, erniedrigt war, läfst sich aus seinen Angaben die Zusammensetzung des gesättigten γ-Mischkrystalls nicht ermitteln.

Ferner hat PIERRE BREUIL (*Compt. rend.* **142** (1906), 1421), die Umwandlungstemperatur einer Reihe von Eisen-Kupferlegierungen, die 0.1—0.17 % Kohlenstoff und 0.2—0.3 % Silicium enthielten, bestimmt. Trägt man seine Daten in ein Diagramm ein, so erhält man ganz regellos verlaufende Kurven, die sich nicht ungezwungen erklären lassen. Es ist anzunehmen, dafs die Umwandlungen bei ihm zum Teil unter Verzögerung stattgefunden haben.

[1] l. c. S. 10.

wie schon erwähnt, noch bei 0.5 % Kupfer bei 1500facher Vergröſserung freies Kupfer sehen konnte.[1]

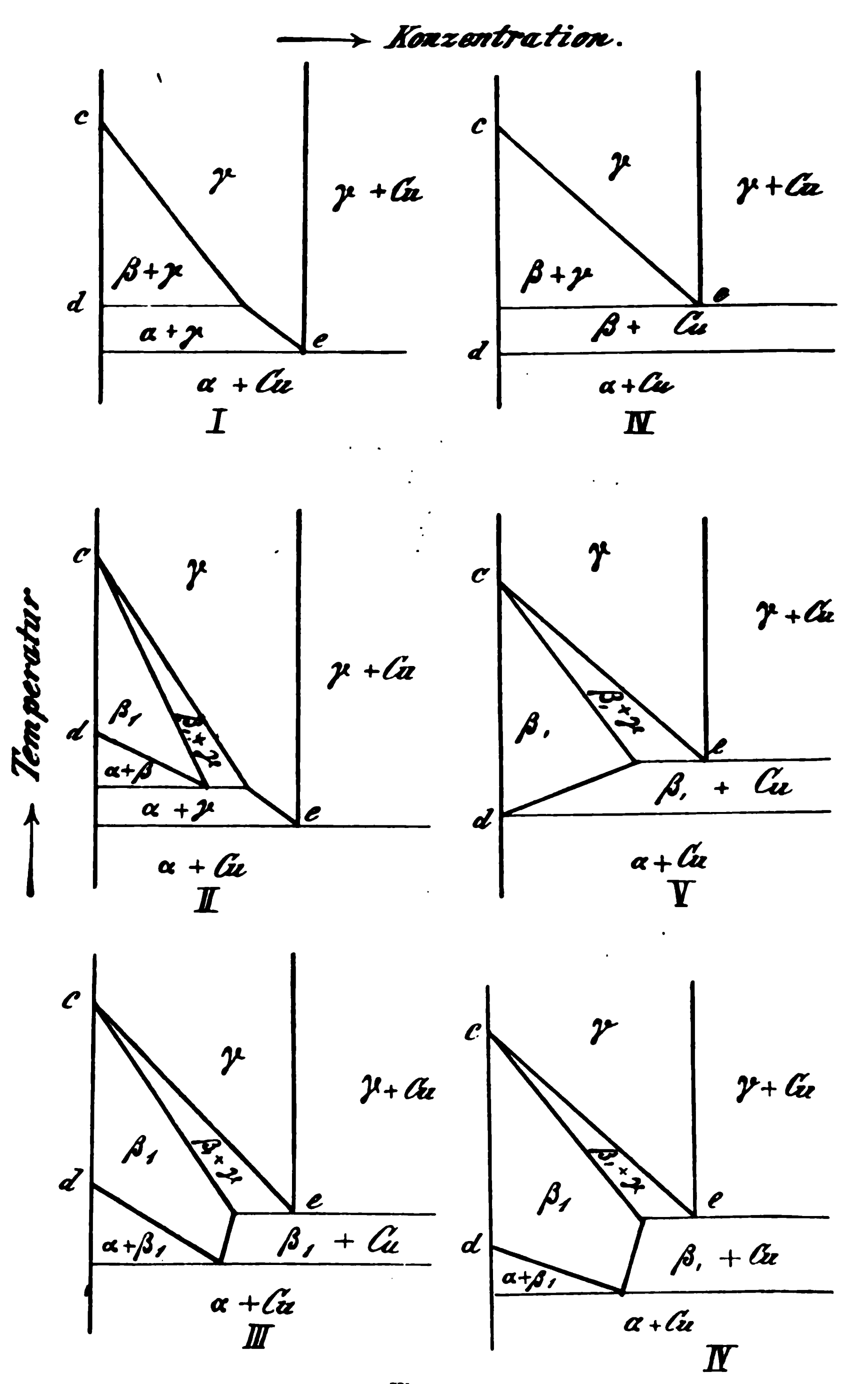
Leider lieſs die magnetische Umwandlungstemperatur sich nicht so genau bestimmen, daſs man entscheiden kann, ob die Umwandlungstemperatur von β- in α-Eisen (*d* in Fig. 3) höher oder tiefer liegt als die Spaltungstemperatur *e* des gesättigten eisenreichen Mischkrystalles. Denn der Mittelwert aus allen Bestimmungen der magnetischen Umwandluhgstemperatur ist 795°, und die thermisch gefundene Spaltungstemperatur des Mischkrystalles *e* ist 791°. Die Differenz ist also kleiner als die Versuchsfehler bei der Bestimmung der Temperatur der magnetischen Umwandlung. Das Diagramm Fig. 3 muſste daher so gezeichnet werden, als ob die Umwandlungspunkte *d* und *e* bei ein und derselben Temperatur liegen, obgleich dieses der Phasenregel widerspricht; denn wir haben nach Fig. 3 in einem Zweistoffsystem fünf koexistierende Phasen: einen Mischkrystall von γ-Eisen mit Kupfer, β-Eisen (oder β-Mischkrystall), α-Eisen, einem kupferreichen Mischkrystall und Dampf, während bekanntlich in einem Zweistoffsystem nie mehr als vier Phasen nebeneinander bestehen können. Es muſs daher notwendig der Umwandlungspunkt *d* entweder höher oder tiefer als die Spaltungstemperatur *e* liegen. Da sich auſserdem nicht feststellen lieſs, ob β-Eisen mit Kupfer Mischkrystalle bildet oder nicht, sind hier sechs Umwandlungstypen möglich, die in Fig. 5 I—VI schematisch dargestellt sind.

In allen sechs Diagrammen der Fig. 5 sind die Gebiete, in denen nur eine Krystallart vorkommt, durch einen Buchstaben, und die Gebiete mit zwei Krystallarten durch zwei Buchstaben bezeichnet. Es sind bezeichnet: das α-Eisen durch α, das β-Eisen durch β, die Mischkrystalle von β-Eisen mit Kupfer durch β_1, die Mischkrystalle von Kupfer mit Eisen durch Cu und die Mischkrystalle von γ-Eisen mit Kupfer durch γ.

Die Figuren 5, I, II und III stellen die Fälle dar, die möglich sind, wenn die Umwandlungstemperatur *d* von β-Eisen in α-Eisen höher liegt als die Spaltungstemperatur *e* des gesättigten eisenreichen Mischkrystalles. In Fig. 5, I bildet β-Eisen keine Mischkrystalle mit Kupfer, in Fig. 5 II und III dagegen wohl. Wenn die

---

[1] Mit der stärksten, mir zur Verfügung stehenden Vergröſserung (650 fach) konnte ich ein kupferfarbiges Strukturelement noch bei einer Legierung mit 10 % Kupfer sehen, bei 5 % Kupfer aber nicht mehr.



→ Konzentration.
← Temperatur
c
d
e
γ
γ + Cu
β + γ
α + γ
α + Cu
I
II
III
IV
V
β + Cu
β_1
$\beta_1 + \gamma$
α + β
$\alpha + \beta_1$
β_1 + Cu

Fig. 5.

Umwandlungstemperatur *d* tiefer liegt als die Spaltungstemperatur *e*, können die Zustandsfelder eine der in Fig. 5, IV, V oder VI gezeichneten Lagen einnehmen. In Fig. 5 IV treten keine β_1-Mischkrystalle auf, in Fig. 5 V u. VI ist angenommen, dafs β-Eisen mit Kupfer Mischkrystalle bildet.

Die Legierung mit 98.7 % Kupfer war bei Zimmertemperatur magnetisierbar, die Legierung mit 99.0 % Kupfer dagegen nicht. Aber auch die Legierungen mit 97.5 % Kupfer waren so schwach magnetisch, dafs die Umwandlungskurve der magnetisierbaren kupferreichen Mischkrystalle in nicht magnetisierbare nicht bestimmt werden konnte.

Die Struktur der Eisen-Kupferlegierungen ist auf den Abbildungen 4—6 auf Tafel I zu sehen. Auf allen drei Bildern ist das helle Strukturelement α-Eisen, welches aus den primär ausgeschiedenen eisenreichen Mischkrystallen entstanden ist. Die Eisenkrystalle sind von kupferreichen Mischkrystallen umgeben, welche durch eine ammoniakalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd dunkel geätzt sind. Ähnlich wie bei den Kobalt-Kupferlegierungen, ist in den kupferreichen Eisen-Kupferlegierungen die Anordnung der primär ausgeschiedenen Krystalle auffallend regelmäfsig.

Die Farbe der Schliffflächen der Eisen-Kupferlegierungen geht mit zunehmendem Eisengehalt allmählich von der Kupferfarbe zur Farbe des Eisens über. Die Schlifffläche einer Legierung mit 10 % Eisen ist mit blofsem Auge kaum von Kupfer zu unterscheiden, die Legierung mit 20 % Eisen ist schon etwas grau. Die Legierung mit 50 % Eisen ist schon fast eisenfarbig; sie hat nur noch einen schwachen rötlichen Schimmer. Bei 60 % Eisen sieht man den rötlichen Schimmer nur, wenn man sehr aufmerksam beobachtet, und die Schlifffläche einer Legierung mit 70 % Eisen kann man mit blofsem Auge nicht mehr von reinem Eisen unterscheiden.

Die Bruchfläche einer Legierung mit 85 % Eisen ist rot, weil, ebenso wie bei den Kobalt-Kupferlegierungen, beim Bruch immer die roten kupferreichen Mischkrystalle, welche die Eisenkrystalle umhüllen, zerreifsen.

Nach Lipin[1] wird die Zugfestigkeit des Eisens durch Kupfer gesteigert. Nach seinen Angaben beträgt sie bei gewalzten Stäben aus Flufseisen mit 0.1 % Kohlenstoff 41.0 kg auf 1 qmm, und wird durch Zusatz von 3.5 % Kupfer auf 68.3 kg erhöht. Näheres

---

[1] *Stahl u. Eisen* **1900**, 536 u. 583.

über den Einfluſs des Kupfers auf die mechanischen Eigenschaften des Eisens findet sich in den Handbüchern der Eisenhüttenkunde.[1]

3. Mangan-Kupferlegierungen.

A. E. Lewis[2] hat die Mangan-Kupferlegierungen mikroskopisch und thermisch untersucht. Nach seiner Beschreibung der Struktur müſste man annehmen, daſs Mangan und Kupfer zwei Reihen von Mischkrystallen bilden und die Mischungslücke sich ungefähr von 20—95 % Kupfer erstreckt. Die eutektische Legierung soll 53.39 % Kupfer enthalten. Die von ihm bestimmten Temperaturen, bei denen eine Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit eintritt, sind im Diagramm Fig. 6 durch Kreise bezeichnet. Da diese Temperaturen aber ganz unregelmäſsig im Diagramm verteilt sind, und daher aus ihnen keine Schlüsse auf den Verlauf der Krystallisation gezogen werden können, und Lewis dieses selbst auch gar nicht versucht hat, so war eine Nachprüfung seiner Angaben wünschenswert. Es ergaben sich dabei ganz andere Resultate.

Während ich mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt war, erschien eine kurze Mitteilung von S. F. Shemtschushny, T. T. Urasow und A. E. Rykowski[3] über die Mangan-Kupferlegierungen. Nach dieser Mitteilung bilden Kupfer und Mangan eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Schmelzpunktsminimum bei 868° und 66.5 Atomprozent oder 69.7 Gewichtsprozent Kupfer. Die von ihnen angegebenen Temperaturen des Beginnes der Krystallisation, die im Diagramm Fig. 6 durch Punkte dargestellt sind, stimmen recht gut mit den von mir beobachteten Temperaturen überein, welche in Fig. 6 durch Kreuze bezeichnet sind. Am gröſsten ist die Differenz bei den Legierungen mit mehr als 90 % Mangan. Den Schmelzpunkt des Mangans geben die Verfasser um 45° höher an, was daher rühren mag, daſs sie zur Eichung ihres Thermoelementes Nickel benutzt und dessen Schmelzpunkt nach Holborn und Day[4] gleich 1484° gesetzt haben, während er von mir, wie schon oben erwähnt, zu 1451°[5] angenommen wurde. Da die Ver-

[1] A. Ledebur, Handbuch der Eisenhüttenkunde, 4. Aufl., Leipzig 1903, 1. Abteilg., S. 349. — Hans Freiherr von Jüptner, Grundzüge der Siderologie, II. Teil, Leipzig 1901, S. 236 u. 272. — Hermann Wedding, Handbuch der Eisenhüttenkunde, 2. Aufl., Braunschweig 1891—96, Bd. I, S. 326.

[2] *Journ. Soc. Chem. Industr.* 21 (1902), 842.

[3] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 38 (St. Petersb. 1906), 1050.

[4] *Drudes Ann. Phys.* 2 (1900), 535.

[5] Ruer, *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 224.

fasser aber über die Mikrostruktur der Mangan-Kupferlegierungen weiter nichts mitteilen, als daſs sie die Annahme einer kontinuierlichen Reihe von Mischkrystallen bestätigt, so scheint mir eine Veröffentlichung meiner Beobachtungen nicht überflüssig zu sein,

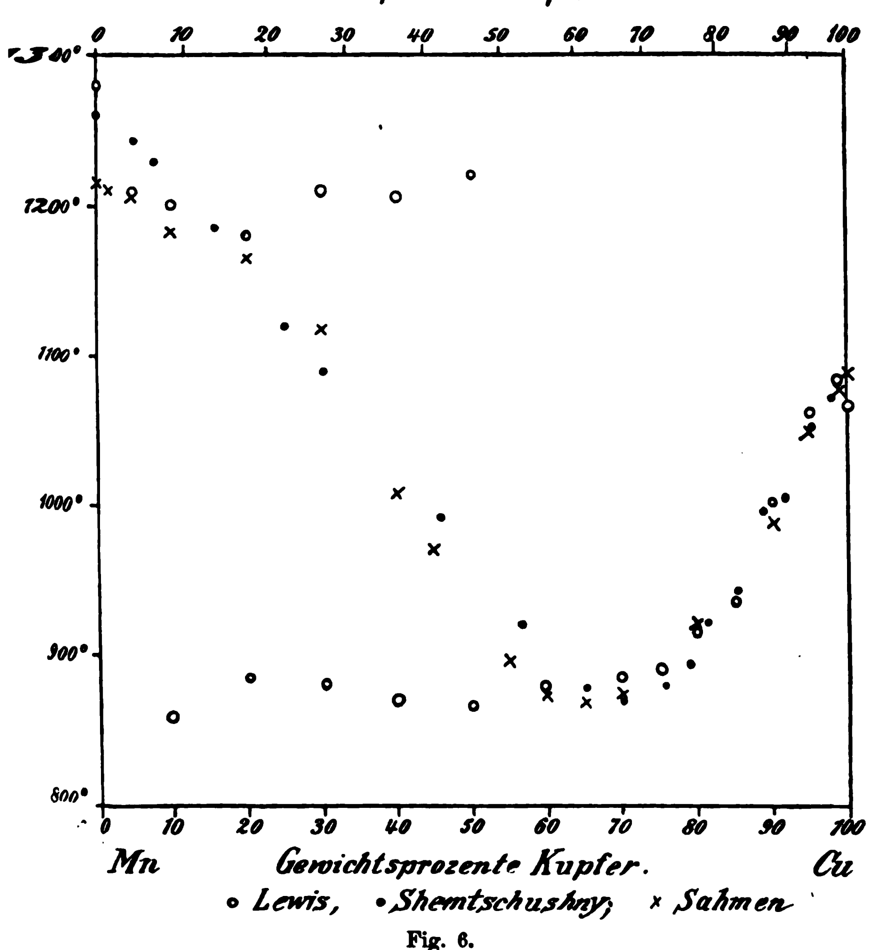


Fig. 6.

weil gerade die Struktur der Mangan-Kupferlegierungen interessant ist. Es läſst sich an ihnen sehr schön verfolgen, wie die bei schneller Abkühlung inhomogen ausgeschiedenen Mischkrystalle durch andauerndes Erhitzen allmählich homogenisiert werden können.

Als Ausgangsmaterial dienten mir elektrolytisches Kupfer und zwei Sorten Mangan. Das eine Mangan (in Tabelle 6 mit I be-

zeichnet) war ein käufliches Präparat und enthielt nach einer Herrn R. S. Williams in unserem Institut ausgeführtem Ana 0.02 % Fe, 0.15 % Si und kleine Mengen Schwefel. Das an Mangan (in Tabelle 6 mit II bezeichnet) war aus käuflichen Man oxyduloxyd nach dem Goldschmidtschen Verfahren dargestellt enthielt 0.74 % Fe, 1.14 % Si und Spuren von Aluminium.

Von beiden Komponenten wurden so grofse Mengen abgewo dafs die Summe der Volumina 2.8 ccm betrug. Sie wurden Porzellanröhren in einer Wasserstoffatmosphäre zusammengeschmol Das Thermoelement befand sich in einem gewöhnlichen Porzel schutzrohr. Nur bei der Bestimmung des Schmelzpunktes Mangans wurde ein mit Magnesia umkleidetes Porzellanschutz benutzt. Da das Mangan bei höheren Temperaturen das Porze stark angreift, mufste sehr vorsichtig gearbeitet werden. Schmelztemperatur des Mangans durfte nur wenig überschri werden. Die Arbeit wurde auch durch die Zähflüssigkeit Schmelzen sehr erschwert. Die Abkühlungskurven gaben oft ke

Tabelle 6.

Gewichtsprozente		Atomprozente		Temperatur des Beginns der Krystallisation	Temperatu des Endes der Krystallisa
Cu	Mn	Cu	Mn		
—	100 I	—	100	1214	1214
—	100 II	—	100	1218	1218
2	98 I	1.7	98.3	1209	1190
5	95 I	4.4	95.6	1206	1143
10	90 II	8.8	91.2	1182	1148?
20	80 II	17.8	82.2	1165	?
30	70 I	27.1	72.9	1117	874
40	60 I	36.6	63.4	1008	872
45	55 I	41.5	58.5	970	875
55	45 I	51.4	48.6	894	871
60	40 I	56.5	43.5	873	867
65	35 II	61.7	38.3	866	866
70	30 I	66.9	33.1	873	873
80	20 I	77.6	22.4	918	889
90	10 I	88.6	11.4	986	957
95	5 I	94.3	5.7	1047	1011
99	1 I	98.8	1.2	1074	1061
100	—	100	—	1084	1084

deutlichen Knick. Eine Besichtigung des Regulus zeigte dann jedesmal, dafs die Schmelze nicht zusammengeflossen war, und das Thermoelement sich in einem Hohlraum befunden hatte. Der Regulus mufste daher oft umgeschmolzen und die Abkühlungskurve zum zweiten Mal aufgenommen werden.

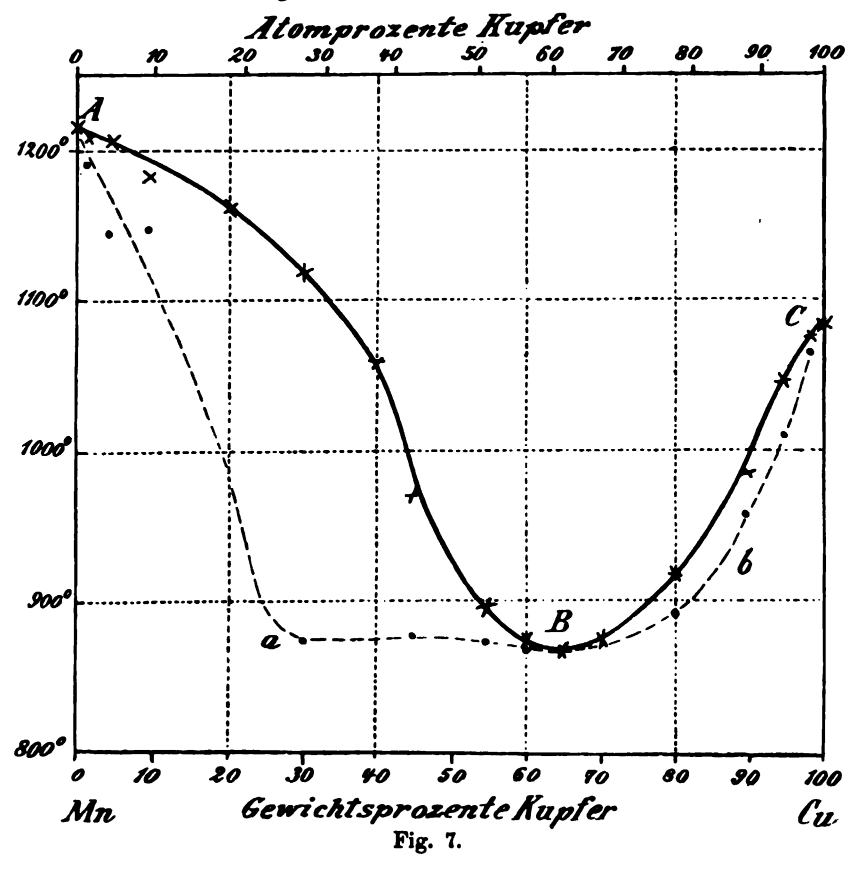


Fig. 7.

Die Abkühlungskurven zeigten, dafs Kupfer und Mangan eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden, denn es wurden keine eutektischen Haltepunkte, sondern Krystallisationsintervalle, auf denen Anfang und Ende der Krystallisation recht deutlich ausgeprägt waren, gefunden. Die aus den Abkühlungskurven ermittelten Temperaturen des Beginnes und des Endes der Krystallisation sind in der Tabelle 6 zusammengestellt, und nach der Tabelle ist das Diagramm Fig. 7 gezeichnet. Die Kreuze und die ausgezogene Kurve stellen im Diagramm den Beginn der Krystallisation dar, die Punkte und die gestrichelte Linie — das Ende der Krystallisation.

Wie wir später bei der Besprechung der Mikrostruktur sehen werden, ist die gestrichelte Kurve *AaB* nicht die wahre Grenzkurve des Zustandsgebietes der Mischkrystalle. Die Kurve *AaB* gibt nur an, bei welcher Temperatur bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 0.8—1° in der Sekunde, der letzte Rest der Schmelze krystallisierte. Zuweilen läfst sich bekanntlich[1] die wahre

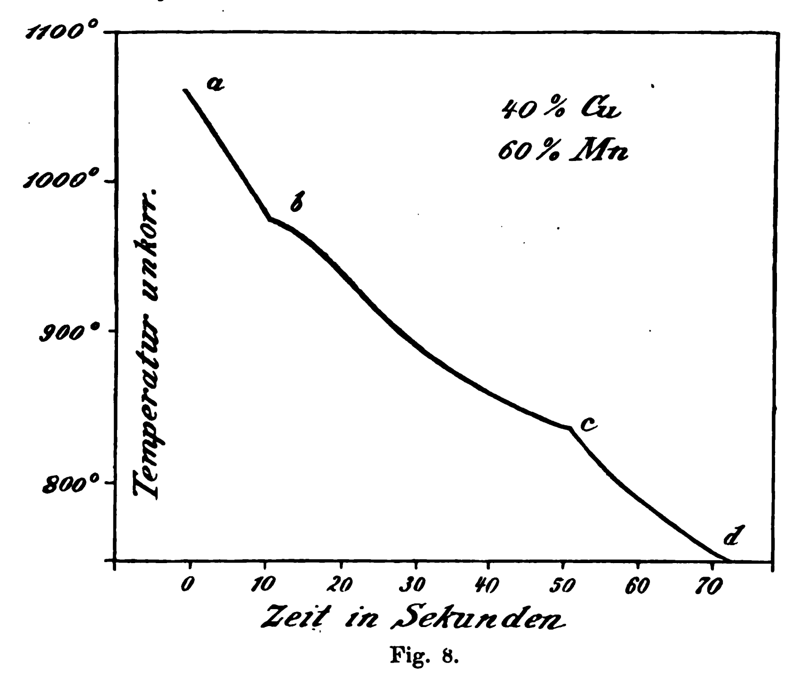


Fig. 8.

Sättigungstemperatur der Mischkrystalle durch Beobachtung bei verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeit feststellen. Man findet dann, dafs mit abnehmender Abkühlungsgeschwindigkeit das Krystallisationsintervall kleiner und schliefslich konstant wird. Bei Legierungen, die viel Mangan enthalten, läfst dieses Verfahren sich nicht anwenden, da bei langsamer Abkühlung die Schmelze zu lange auf das Porzellan einwirkt und es zerstört.

Bei einigen manganreichen Schmelzen war das Ende der Krystallisation auf den Abkühlungskurven nicht deutlich zu erkennen. Die betreffenden Temperaturangaben sind daher in Tabelle 6 mit einem Fragezeichen versehen. Sehr deutlich ist das Ende der Krystallisation bei den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 30 bis 50 % Kupfer zu sehen. Die Abkühlungskurven aus diesem

[1] G. Tammann, *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 299.

Konzentrationsgebiet waren alle von dem in Fig. 8 abgebildeten Typus. *ab* ist die Abkühlungskurve der Schmelze, *bc* das Krystallisationsintervall und *cd* die Abkühlungskurve des vollkommen krystallisierten Regulus. Es fällt auf, dafs der untere Teil des Stückes *bc* gegen die Koordinatenachsen konvex ist, und dafs das Ende der Krystallisation ungewöhnlich deutlich ist. Dieser Umstand läfst sich jedoch leicht erklären. Die Krystallisationskurve *AB* (in Fig. 7) fällt zwischen 30 und 50 % Kupfer ziemlich steil ab. Infolgedessen sinkt schon bei der Ausscheidung einer kleinen Menge von Mischkrystallen die Gleichgewichtstemperatur stark. Daher mufs hier auch die Abkühlungskurve steil verlaufen. Während der Krystallisation bewegt sich die Zusammensetzung der Schmelze längs der Kurve *AB* (Fig. 7) nach *B* hin. Da das untere Ende der Krystallisationskurve *AB* flacher ist, mufs hier eine gröfsere Menge von Krystallen als oben ausgeschieden werden, bevor die Temperatur um einen Grad fallen kann. Deshalb ist hier auch die Abkühlungskurve flacher.

Dafs die Kurve *AaB* keine wahre Gleichgewichtskurve ist, ergab sich, wie schon erwähnt, bei der mikroskopischen Untersuchung. Denn alle mit der gewöhnlichen Geschwindigkeit gekühlten Reguli mit nicht mehr als 65 % Kupfer waren inhomogen und wurden erst durch längeres Glühen homogen, wie es an den Abbildungen auf Tafel II zu sehen ist.

Fig. 1 auf Tafel II zeigt uns die mit sehr verdünnter Schwefelsäure geätzte Schliffläche eines schnell gekühlten Regulus mit 30 Gewichtsprozent Kupfer. Die dunkel geätzten Stellen sind die zuerst ausgeschiedenen manganreichen Kerne der Mischkrystalle. Sie sind von helleren kupferreicheren Schichten umgeben, die von der Schwefelsäure weniger angegriffen wurden. Fig. 2 stellt denselben Regulus dar, nachdem er fünf Stunden einer Temperatur von 1050° ausgesetzt gewesen ist. Bei noch längerem Erhitzen wurde er so vollständig homogen, dafs gar keine Struktur mehr zu erkennen war. Fig. 3 ist das Photogramm eines mit Schwefelsäure geätzten Regulus mit 50 Gewichtsprozent Kupfer. Ebenso wie beim vorigen Regulus sind die zuerst ausgeschiedenen manganreichen Krystallite dunkler als die sie umgebenden kupferreichen Schichten. In Fig. 4 sieht man die Struktur desselben Regulus nach Ätzung mit Salpetersäure stärker differenziert. Fig. 5 zeigt uns denselben Regulus nach längerem Erhitzen auf 800°. Vergleicht man ihn mit dem in Fig. 4 abgebildeten Regulus, der mit demselben Ätzmittel behandelt ist, so sieht man, dafs er bedeutend homogener geworden

ist. Bei noch längerem Exponieren verschwinden schliefslich die dunklen manganreichen Flecken (Fig. 5) vollständig, und man erhält einen Regulus, der aus homogenen Polyedern besteht. Ebenso verhalten sich auch die anderen Reguli, deren Konzentrationen zwischen A und B liegen.

Die Legierung mit 65 % Kupfer, die dem Minimum der Krystallisationskurve entspricht, krystallisiert schon bei schneller Abkühlung homogen.

Die Legierungen mit mehr als 65 % Kupfer wurden von Schwefelsäure nicht angegriffen. Salpetersäure greift sie an, doch tritt dabei keine Struktur hervor. Eine undeutliche Struktur erkennt man nach einer elektrolytischen Ätzung mit verdünnter Schwefelsäure. Man sieht dann kupferreiche wenig angegriffene Kerne, welche von etwas dunkleren manganreicheren Schichten umgeben sind. Da die Farbenkontraste sehr schwach waren, wurde von einer photographischen Aufnahme abgesehen.

Da die Reguli mit 65—100 % Kupfer ziemlich homogen sind, dürfte die ins Diagramm eingezeichnete Kurve *BbC* der wahren Gleichgewichtskurve ziemlich nahe liegen.

Alle Legierungen vom reinen Mangan bis zur Legierung mit 80 % Kupfer sind grau. Die Legierung mit 90 % Kupfer ist blafsgelb und die Legierung mit 95 % Kupfer messinggelb.

Nach der Mohsschen Skala liegt die Härte des Mangans und der Legierung mit 2 % Kupfer zwischen 6 und 7. Die Härte der Legierung mit 10 % Kupfer ist gleich 4, bei 20 und 30 % Kupfer liegt sie zwischen 3 und 4, und bei 40 und mehr Prozent Kupfer ist die Härte gleich 3. Zu den Härtebestimmungen wurden homogenisierte Proben benutzt.

Bei Zimmertemperatur waren alle Mangan-Kupferlegierungen nicht magnetisierbar.

4. Magnesium-Kupferlegierungen.

Die Magnesium-Kupferlegierungen sind bis jetzt nur von O. Boudouard[1] thermisch untersucht worden. In Fig. 9 ist sein Diagramm wiedergegeben. Um es besser mit dem von mir ausgearbeiteten Diagramm (Fig. 10) vergleichen zu können, ist es in demselben Mafsstabe und unter Benutzung von Atomprozenten umgezeichnet worden.

---

[1] *Bull. Soc. Encourag. Industr.* 102 2 (1903), 200; *Compt. rend.* 135 (1902), 794.

BOUDOUARD glaubt durch seine Untersuchung die Existenz folgender drei Verbindungen nachgewiesen zu haben: $CuMg_2$ (mit dem Schmelzpunkt 550°), CuMg (Schmelzpunkt 585°) und Cu_2Mg (Schmelzpunkt 940°). BOUDOUARD hat aber zwischen 0 und 40 Atomprozenten Magnesium viel zu wenig Punkte bestimmt, um eine Krystallisationskurve konstruieren zu können. Da die Maxima auf seiner Krystallisationskurve zum Teil sehr flach sind, und da er die Zeitdauer der Krystallisation bei den eutektischen Temperaturen nicht bestimmt hat, sind die Formeln seiner Verbindungen unsicher. Ferner geht aus seinem Diagramm nicht hervor, ob im System Magnesium-Kupfer Mischkrystalle vorkommen oder nicht.

Da ein Teil seiner Reguli angeblich so spröde war, daſs er sie nicht schleifen konnte, schüttete er Magnesium auf geschmolzenes Kupfer und lieſs die Schmelze, ohne sie zu rühren, erkalten. Er erhielt auf diese Weise einen Regulus von kontinuierlich sich ändernder Zusammensetzung. Auf der Schlifffläche dieses Regulus glaubt er seine drei Verbindungen gesehen zu haben. Seine Beschreibung der Mikrostruktur ist aber unklar.

Da somit durch BOUDOUARDS Untersuchung die Existenz der drei Verbindungen noch durchaus nicht unzweifelhaft festgestellt ist, wurden die Magnesium-Kupferlegierungen von mir noch einmal thermisch und mikroskopisch untersucht, wobei es sich ergab, daſs eine Verbindung MgCu nicht existiert, und der Schmelzpunkt der Verbindung $MgCu_2$ von BOUDOUARD um 140° zu hoch angegeben ist.

Die von mir benutzten Ausgangsmaterialien waren elektrolytisches Kupfer und Magnesium mit 0.06 % Eisen. Die niedrig schmelzenden magnesiumreichen Legierungen wurden in Röhren aus schwer schmelzbarem Glase und die hochschmelzenden kupferreichen Legierungen in Kohleröhren geschmolzen. Durch Einleiten von Wasserstoff wurden die Metalle gegen Oxydation geschützt. Porzellanröhren konnten nicht benutzt werden, da sie sogar von Legierungen mit nur 10 % Magnesium stark angegriffen wurden. Als Schutzröhren fürs Thermoelement dienten bei den Versuchen im Glasschmelzrohr — Glasröhren, bei den Versuchen im Kohlerohr — beruſste Porzellanröhren, da beruſstes Porzellan von der Schmelze nicht merklich angegriffen wurde. Auch wurden die Schmelzen mit einem beruſsten Porzellanstabe gerührt. Trotz des groſsen Unterschiedes zwischen den spezifischen Gewichten beider Metalle[1] mischten

[1] Spez. Gew. des Mg 1.74 und des Cu 8.94.

Tabelle 7.

	[illegible]gehalt		Temperatur des Beginns der Krystallisation	Eutektische Krystallisation	
[illegible]	[illegible]	Atom-prozent		Temp. °	Zeit in Sek.
	[illegible]	0	1084		
[illegible]	[illegible]	2.6	1065		
	[illegible]	7.5	990	726	25
	[illegible]	13.2	901	728	45
	[illegible]	22.8	736	728	85
	13.1	28.3	789	730	35
	16.4	33.9	797	—	—
	17.1	35.1	797	557	(7)
	18.1	36.6	792	554	(15)
	22.8	42.5	791	556	(45)
[illegible]	24.7	46.2	776	555	110
[illegible]	25.2	46.8	778	547	(60)
[illegible]	31.6	54.7	605	554	200
	38.0	61.6	564	552	70
[illegible]	40.4	63.8	573	?	35
[illegible]	40.8	64.3	567	555	—
„	42.0	65.5	571		
„	43.5	66.8	568		
Kohle	43.9	67.2	573	482	(7)
Glas	44.9	68.1	567	486	20
„	50.0	72.4	560	486	65
„	59.8	79.6	510	478	125
„	70.9	86.4		485	180
„	81.4	92.0	550	479	95
„	95	98.0	617	481	20
„	100	100	639		
Kohle	100	100	650		

sie sich, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, recht gut. N[illegible] wenige Versuche mufsten wegen ungenügender Mischung verworf[illegible] werden. Die Abkühlungskurven wurden bis 300° aufgenommen. D[illegible] Summe der Volumina beider Metalle betrug im Glasrohr 7.9 cc[illegible] im Kohlerohr 3.5 ccm.

Die Resultate sind in Tabelle 7 und im Diagramm Fig. [illegible] enthalten. Die im Kohlerohr bestimmten Temperaturen sind i[illegible] Diagramm durch Punkte und die im Glasrohr beobachteten si[illegible] durch Kreuze bezeichnet. Die Zeitdauer der eutektischen Krystal

sation ist in der üblichen Weise durch Senkrechte unter den eutektischen Horizontalen dargestellt. Die Krystallisationsdauer des Eutektikums *B* ist aber nicht mit der Krystallisationsdauer der Eutektika *D* und *F* vergleichbar, da die erstere im Kohlerohr an 3.5 ccm Legierung, die letzteren im Glasrohr an 7.9 ccm Legierung beobachtet wurden.

Die Krystallisationskurve der Magnesium-Kupferlegierungen hat zwei Maxima (*C* und *E* in Fig. 10) woraus hervorgeht, dafs Magnesium und Kupfer miteinander zwei Verbindungen bilden, welche ohne Zersetzung schmelzen. Da die Maxima sehr flach sind, kann die Formel der Verbindungen aus der Kurve der primären Krystallisation nicht ermittelt werden. Aus der Form der Abkühlungskurven und aus den eutektischen Haltezeiten ergeben sich aber die Formeln Cu_2Mg und $CuMg_2$, denn bei den diesen Verbindungen entsprechenden Konzentrationen (33.3 und 66.7 Atomprozent Magnesium) wird die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation gleich Null, und die Abkühlungskurven haben keine Knicke, sondern ausgesprochene Haltepunkte bei den Schmelztemperaturen der Verbindungen. Die Verbindung Cu_2Mg schmilzt bei 797°, und die Verbindung $CuMg_2$ bei 570°.

Die Konzentration der eutektischen Schmelzen *B* und *F* ist recht sicher bestimmt, sowohl durch die Schnittpunkte der entsprechenden Kurven der primären Krystallisation, als auch durch die Maxima der eutektischen Haltezeiten. Der Punkt *B* liegt bei etwa 21.5 Atomprozent Magnesium und 730°, und *F* bei etwa 85 Atomprozent Magnesium und 485°. Die Lage des eutektischen Punktes *D* konnte nicht so sicher festgestellt werden. Da der untere Teil der Krystallisationskurve *CD* sehr steil abfällt, sind die Wärmeeffekte beim Beginn der Krystallisation auf diesem Teil der Kurve sehr klein und folglich auch die Knicke auf den Abkühlungskurven undeutlich. Daher ist auch die Lage der Kurve *CD* unsicher. Der Schnittpunkt der Kurve *ED* mit der eutektischen Horizontalen *cd* kann durch einen kleinen Fehler bei der Bestimmung der Temperatur der primären Krystallisation stark verschoben werden, da *ED* und *cd* sich unter einem sehr spitzen Winkel schneiden. Die Dauer der eutektischen Krystallisation im Konzentrationsgebiet *cD* läfst sich genau bestimmen, dagegen kann sie im Gebiet *Dd* nur annähernd festgestellt werden, weil hier die Temperatur der primären Krystallisation nur wenig über der eutektischen Temperatur liegt. Daher läfst sich auch das Maximum der eutektischen

Krystallisationsdauer nicht genau feststellen. Der eutektische Pu
liegt zwischen 55 und 57 Atomprozent Magnesium und bei

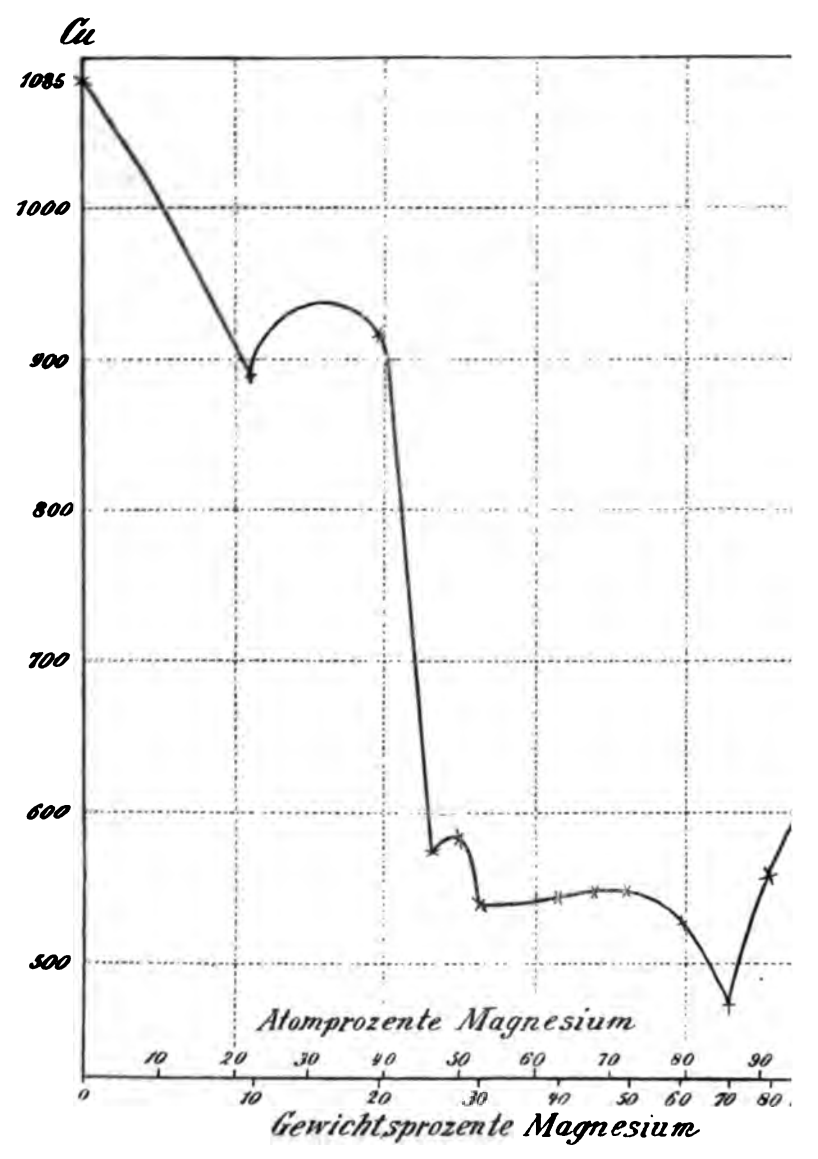


Fig. 9 (nach Boudouard).

Die Mikrostruktur der Magnesium-Kupferlegierungen sti
vollständig mit dem Diagramm überein.

Auf den Schliffflächen aller Reguli aus dem Konzentrationsgebiet *AB* sieht man primär ausgeschiedene Kupferkrystalle, umgeben vom lamellaren Eutektikum *B*. Mit steigendem Gehalt an

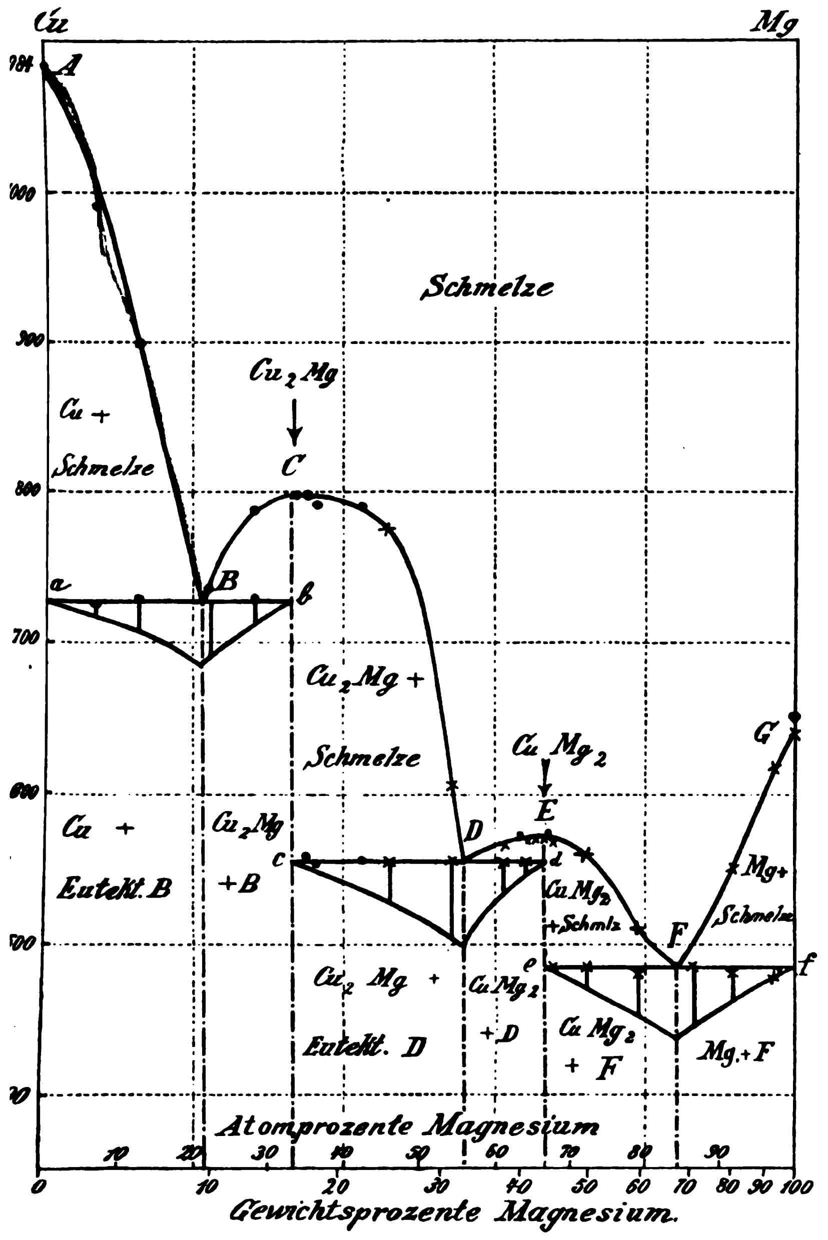


Fig. 10.

Magnesium werden die Kupferkrystalle kleiner und das Eutektikum nimmt zu. Fig. 1 auf Tafel III zeigt uns einen Schliff aus diesem Konzentrationsgebiet. Die primär ausgeschiedenen Kupferkrystalle sind hier durch eine ammoniakalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd dunkel geätzt. Die lamellare Struktur des Eutektikums ist auf dem Photogramm nicht zu erkennen. Einen Schliff aus dem Konzentrationsgebiet *BC* sehen wir in Fig. 2 auf Tafel III. Die hellen, zum Teil fast geradlinig begrenzten Polygone sind die primär ausgeschiedenen Krystalle der Verbindung Cu_2Mg. Sie sind vom dunklen Eutektikum *B* umgeben. Im Konzentrationsgebiet *CD* sind die Krystalle der Verbindung Cu_2Mg vom Eutektikum *D* umgeben. Mit wachsendem Gehalt an Magnesium nimmt das Eutektikum zu. Fig. 3 stellt einen mit sehr verdünnter Salzsäure geätzten Schliff aus diesem Konzentrationsgebiet dar. Die primär ausgeschiedenen Krystalle der Verbindung Cu_2Mg wurden von der Säure nicht angegriffen und sind daher weifs geblieben, während im Eutektikum die Krystalle der Verbindung $CuMg_2$ dunkel geätzt sind. Einen Schliff aus dem Konzentrationsgebiet *DE* sehen wir in Fig. 4 auf Tafel III. Die langen dunklen Stäbe sind die primär ausgeschiedenen Krystalle der Verbindung $CuMg_2$. Auffallend grofs sind hier im Eutektikum einzelne weifse Krystalle der Verbindung Cu_2Mg; und ebenso sind im Konzentrationsgebiet *CD* die sekundär ausgeschiedenen Krystalle der Verbindung $CuMg_2$ ungewöhnlich grofs. Wir haben hier eine ähnliche Erscheinung, wie sie schon M. Levin[1] bei den Gold-Thalliumlegierungen und G. Grube[2] bei den Zink-Magnesiumlegierungen beobachtet haben. Es krystallisieren nämlich in der Nähe des eutektischen Punktes beide Bestandteile des Eutektikums teilweise primär. Einen Schliff aus dem Konzentrationsgebiet *EF*, d. h. dem Gebiet der primären Krystallisation von $CuMg_2$ aus Schmelzen mit einem Überschufs von Magnesium sehen wir in Fig. 5. Hier sind die primär ausgeschiedenen, von der Salzsäure nicht angegriffenen Krystalle der Verbindung $CuMg_2$ von körnigem Eutektikum *F* umgeben. Fig. 6 (Tafel III) ist das Bild eines Schliffes aus dem Konzentrationsgebiet *FG* der primären Krystallisation von Magnesium. Man sieht hier schwarze Dendriten von primär ausgeschiedenem Magnesium, die den von G. Grube[3] in den Magnesium-Aluminiumlegierungen beobachteten Magnesiumkrystallen

[1] *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 31.
[2] *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 77.
[3] *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), Tafel IV, Fig. 5 u. 6

sehr ähnlich sind. Die Magnesiumkrystalle sind vom körnigen Eutektikum *F* umgeben.

Die Verbindungen Cu_2Mg und $CuMg_2$ sind beide sehr spröde und haben die Farbe des reinen Magnesiums. Daher sind nur die ganz kupferreichen Legierungen, die eine genügende Menge von freien Kupfer enthalten, rötlich gefärbt.

Zusammenfassung.

1. Alle vier untersuchten Metallpaare — Kobalt-Kupfer, Eisen-Kupfer, Mangan-Kupfer und Magnesium-Kupfer — sind im geschmolzenen Zustande in allen Verhältnissen mischbar.

2. Aus den Kobalt-Kupferschmelzen krystallisieren Mischkrystalle mit einer Mischungslücke von ungefähr 10—95.5 Gewichtsprozent Kupfer.

3. Aus den Eisen-Kupferschmelzen krystallisieren Mischkrystalle mit einer Mischungslücke von etwa 3.5—97.25 Gewichtsprozent Kupfer.

4. Die Temperaturen der magnetischen Umwandlung der Kobalt-Kupfer und der Eisen-Kupferlegierungen wurden bestimmt. Aufserdem wurden die Umwandlungstemperaturen der Eisen-Kupferlegierungen thermisch bestimmt.

5. Mangan und Kupfer bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Schmelzpunktsminimum bei 866° und etwa 65 Gewichtsprozent Kupfer.

6. Magnesium und Kupfer bilden zwei Verbindungen: Cu_2Mg mit dem Schmelzpunkt = 797° und $CuMg_2$ mit dem Schmelzpunkt = 570°.

Zum Schlufs sei es mir gestattet, Herrn Prof. G. TAMMANN für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie, Juli 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1907.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

LIX.

Die Legierungen: Nickel-Zinn, Nickel-Blei, Nickel-Thallium, Nickel-Wismut, Nickel-Chrom, Nickel-Magnesium, Nickel-Zink und Nickel-Cadmium.

Von

G. Voss.

Mit 8 Figuren im Text und 6 Tafeln.

Einleitung.

Die Legierungen des Nickels mit Gold, Silber, Kupfer, Kobalt und Antimon sind in letzter Zeit im hiesigen Institut untersucht worden, während über das Verhalten der übrigen Metalle beim Zusammenschmelzen mit Nickel bis jetzt wenig bekannt war. Aufser den Legierungen des Nickels mit Zinn, waren die von mir bearbeiteten Legierungen des Nickels mit Blei, Thallium, Wismut, Chrom, Magnesium, Zink und Cadmium kaum Gegenstand von Untersuchungen gewesen und eine thermische Untersuchung derselben lag überhaupt nicht vor. Daher versuchte ich, mit Berücksichtigung der von Herrn Professor G. Tammann aufgestellten Regeln über die thermische Analyse, vollständige Zustandsdiagramme der genannten Metallpaare auszuarbeiten. Die bequemen Schmelzvorrichtungen des Institutes ermöglichten die Ausführung der Arbeit. Beim Zink und Cadmium traten, durch die Flüchtigkeit dieser Metalle, mir Schwierigkeiten entgegen, welche mich zwangen, auf die weitere Ausarbeitung dieser beiden Zustandsdiagramme, die vollständig wohl nur mit Hilfe druckfester Gefäfse erledigt werden kann, zu verzichten. Nach beendigter thermischer Untersuchung, wurden alle Legierungen sowohl mikrographisch untersucht, als auch auf ihre magnetische Permeabilität hin geprüft, und die Temperaturen, bei denen die Magnetisierbarkeit verschwindet, bestimmt.

Die Nickel-Zinnlegierungen.

Nickel-Zinnlegierungen sind schon wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen, so hat GAUTIER[1] die Koordinaten der Schmelzkurve bestimmt und gefunden, dafs Nickel und Zinn eine Verbindung von der Formel Ni_3Sn_2 mit 43 % Ni bilden, dieser Verbindung sollte ein ausgesprochenes Maximum der Schmelzkurve bei 1310° entsprechen. Ferner fand GAUTIER noch zwei eutektische Punkte bei 231° und bei 1160° und 0.01 % bezüglich 70 % Nickel.

CHARPY[2] untersuchte die Nickel-Zinnlegierungen mikroskopisch und bestätigte in der Hauptsache die Resultate von GAUTIER. Die eutektischen Punkte nimmt er bei 2 % und 60 %, das Maximum der Schmelzkurve bei 43 % Nickel an. Leider hat der Autor keine Photogramme seiner Schliffe veröffentlicht und nicht angegeben, ob er die Schmelzen langsam oder rasch gekühlt hat, denn nach meiner Untersuchung wurden, je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung, in einem grofsen Konzentrationsbereich wesentlich verschiedene Strukturen erhalten.

Bei Gelegenheit von Molekulargewichtsbestimmungen an Metallen bestimmten HEYCOCK und NEVILLE[3] für einen Zusatz von 1 Atomprozent Nickel auf 100 Atomprozent Zinn eine Schmelzpunkterniedrigung des letzteren von 2.94°.

SEEBECK[4] erwähnt in einer Arbeit, dafs Nickel-Zinnlegierungen, ebenso wie auch Eisen-Zinnlegierungen, magnetisierbar sind.

BATTELLI[5] untersuchte das thermoelektrische Verhalten von Ni-Sn-Legierungen in einfachen Atomverhältnissen. Es wurde die thermoelektrische Stellung in Beziehung auf Blei bestimmt und es fand sich, dafs die thermoelektrische Kraft der Legierungen gegen Blei gröfser war, als der geradlinigen Abhängigkeit derselben von dem Gehalt an Zinn entspricht, und sogar die Thermokräfte des Zinns übertraf.

EM. VIGOUROUX[6] hat durch Zusammenschmelzen von reinem Nickel und Zinn drei Legierungen von 73.64, 83.65 und 92.71 % Sn dargestellt, dieselben auf ihre Angreifbarkeit von verschiedenen

---

[1] *Bull. Soc. d'Encour.* [5] 1 (1896), 1293.
[2] *Bull. Soc. d'Encour.* [5] 2 (1897), 384.
[3] *Journ. Chem. Soc.* 57 (1890), 376.
[4] *Pogg. Ann.* 10 (1827), 203.
[5] *Atti R. Istit. Veneto* [6] 5 (1886—87), 1137.
[6] *Compt. rend.* **144**, 639 u. 712.

Säuren und Alkalien hin geprüft und nachgewiesen, dafs diese Legierungen unmagnetisierbar sind. Durch Rückstandsanalysen glaubt er auf eine Verbindung von der Zusammensetzung NiSn schliefsen zu können.

Léon Guillet[1] fand bei Wiederaufnahme der mikroskopischen Untersuchung der Ni-Sn-Legierungen, dafs beide Metalle vier feste Lösungen und eine Verbindung von der Zusammensetzung NiSn bilden. Magnetisierbar sind alle Legierungen von 0—38 % Sn.

Da Gautier in seiner Untersuchung sich auf die Feststellung der Temperaturen des Beginnes der Krystallisation beschränkte, so suchte ich ein vollständiges Zustandsdiagramm der Nickel-Zinnlegierungen auszuarbeiten.

Hierbei erwiefs es sich, um es gleich vorauszuschicken, dafs Nickel mit Zinn, aufser der von Gautier gefundenen Verbindung Ni_3Sn_2, noch eine unter Zersetzung schmelzende Verbindung Ni_3Sn bildet und dafs eine dritte Verbindung im festen Zustande entsteht, die wahrscheinlich der Zusammensetzung Ni_4Sn entspricht; aufserdem ergab sich das merkwürdige Resultat, dafs für die Nickel-Zinnschmelzen zwei Mischungslücken im flüssigen Zustande existieren.

Die Versuchsanordnung war folgende: Die Metalle wurden in Porzellanröhren im elektrischen Ofen geschmolzen, um sie dabei vor Oxydation zu schützen wurde unter einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Abgewogen wurden gleiche Volumina (= 3.0 ccm). Die Temperaturen wurden mit einem Platin-Platin-Rhodium-Thermoelement bestimmt. Die nach Aufnahme der Abkühlungskurven zurückgewogenen Reguli hatten bis auf ± 0.02 % das ursprüngliche Gewicht, ein Abbrand konnte also nicht konstatiert werden. Als Ausgangsmaterial dienten chemisch reines Zinn und Nickel in Drahtform; die Zusammensetzung des letzteren ist im hiesigen Institut früher (Co 1.86, Fe 0.47 %, Cu in Spuren)[2] bestimmt worden.

In Tabelle 1 sind die den Abkühlungskurven entnommenen Daten zusammengestellt, nachdem die Temperaturen auf die Skala des Luftthermometers reduziert waren; der Schmelzpunkt des Nickels wurde nach Nernst und v. Wartenberg zu 1451° angenommen. Die Zeitdauer der Krystallisation ist in Sekunden angegeben, nachdem sie auf eine gleiche Abkühlungsgeschwindigkeit umgerechnet war. Auf Grund der in Tabelle 1 enthaltenen Daten ist das Zustandsdiagramm Fig. 1 gezeichnet.

---

[1] *Compt. rend.* **144**, 752—755.

[2] *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 206.

Tabelle 1.

Gewichtsprozente Ni	Sn	Knick auf der Abkühlungskurve Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Haltepunkte Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.
100	—	1451							
95	5	1412							
90	10	1374							
80	20	1274		1135	50			843	10
70	30	1152		1136	180			860	40
67	33	1142		1135	100			853	45
65	35			1135	75	1169	20	855	40
62	38			1130	15	1170	145	855	35
60	40	1204				1170	175	837	30
55	45	1217				1165	125	782	—
50	50	1241				1158	55	760	—
45	55	1264							
42.5	57.5	1264	160						
40	60	1262	130						
37.5	62.5	1264	100	224	35				
30	70	1262	?	225	90	796	5		
25	75	1250		226	150	795	10		
22.5	77.5	1149		227	160	794	20		
20	80	1072		229	180	795	25		
15	85			229	240	793	15		
10	90			228	255	794	5		
5	95			229	400				
1	99			230	340				
—	100	231							

Auf dem Kurvenast *HG* beginnt die Krystallisation der gesättigten Mischkrystalle, deren Konzentration sich längs der gestrichelten Kurve *Hn* mit der Temperatur ändert. Den höchsten Zinngehalt von ca. 15 % erreicht der Mischkrystall bei einer Temperatur von 1135° im Punkt *n*. Durch Extrapolation findet man, dafs in diesem Punkt die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation Null wird. Die Schliffe von 95 und 90 % Nickel waren ganz homogen, der letztere freilich nur bei sehr langsamer Abkühlung, bei schneller sah man stellenweise etwas eutektische Struktur zwischen den grofsen primär ausgeschiedenen Mischkrystallen.

Eutektisch krystallisiert die Schmelze bei 1135° bei einer Zusammensetzung von 68.5 Gewichtsprozenten Nickel. Durch Extrapolation wurde gefunden, dafs bei dieser Konzentration die Kurven der primären Krystallisation die Horizontale *np* schneiden, und dafs

die eutektischen Zeiten hier ihr Maximum erreichen. Die Ku
G F wurde nicht durch den Punkt, der durch die Temperatur

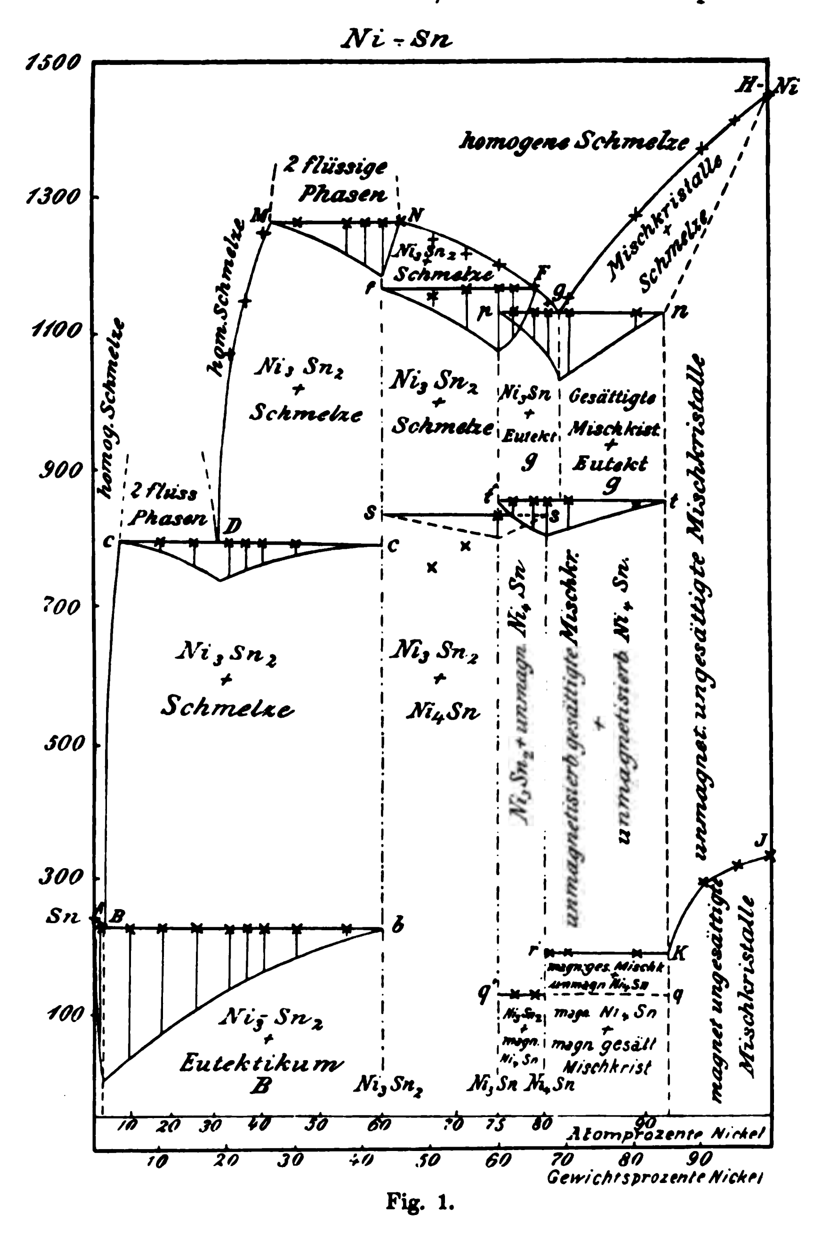


Fig. 1.

primären Krystallisation gegeben ist, gezogen, sondern oberhalb de
selben, weil die Verlängerung dieser Kurve unter die Kurve F

fallen mufs. Aufserdem trat die primäre Krystallisation der Schmelze mit 57 % Nickel auch mit einer Unterkühlung ein.

Bei 1162° bildet sich bei Wärmeentziehung die Verbindung Ni_3Sn nach folgender Gleichung: $Ni_3Sn \rightleftarrows Ni_3Sn_2$ + Schmelze *F* mit 65 % Nickel. Dafs die Verbindung diese Zusammensetzung hat, ist aus folgendem ersichtlich:

1. Die eutektischen Zeiten bei 1135° werden bei 59.5 % Nickel Null.

2. Die Zeitdauer der Krystallisation bei 1162° erreicht bei 60 % Ni ihr Maximum.

3. Ein Schliff mit 60 Gewichtsprozenten Nickel bestand nach dem Abschrecken aus grofsen homogenen Polygonen, getrennt durch feine Grenzlinien, die nur bei starker Vergröfserung zu bemerken waren (Fig. 8 Tafel V).

Für 75 Atomprozente berechnen sich 59.77 Gewichtsprozente Nickel, was mit dem im Mittel gefundenen Wert von 60 % recht gut übereinstimmt. Diese Verbindung haben sowohl Gautier als auch Charpy übersehen, da auf der Kurve der primären Krystallisation ein Knick kaum zu bemerken ist. Auch liegt die Temperatur der Reaktion nur 25° oberhalb der eutektischen, und kann wohl mit letzterer verwechselt worden sein. *FN* ist die Gleichgewichtskurve der Verbindung Ni_3Sn_2 und der Schmelze. Im Gegensatz zu den Bestimmungen von Gautier wurde kein Maximum der Schmelzkurve beobachtet, nach dessen Lage man auf die Zusammensetzung der Verbindung hätte schliefsen können, dagegen hielt sich die Temperatur der primären Krystallisation zwischen 30 und 45 % Nickel konstant bei 1262—1264°. Dabei traten Unterkühlungen von nur wenigen Graden auf und die Bestimmung von Erhitzungskurven bestätigte, dafs in diesem Konzentrationsintervall die Temperatur, bei der die Krystalle verschwinden, sich nicht ändert. Diese Erscheinung läfst sich nur so erklären, dafs die Schmelze in diesem Konzentrationsbereich in zwei Flüssigkeiten zerfällt, aus denen sich bei Wärmeentziehung die Verbindung Ni_3Sn_2 bildet. Ein solcher Fall ist von Tammann[1] behandelt worden. Die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeiten *M* und *N* wird durch Extrapolation der Kurven der primären Krystallisation bis zum Schnittpunkt mit der Horizontalen *MN* zu 45 und 26 % Ni bestimmt; diese Werte stimmen mit den Konzentrationen der beiden Flüssigkeiten, welche

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 295.

durch Extrapolation der Konzentrationen, bei denen die Zeitdauer der Krystallisation verschwindet, erhalten werden, überein. Da der Unterschied der spezifischen Gewichte beider Schmelzen *M* und *N* nur gering sein kann, so ist eine schnelle Schichtenbildung in der Schmelze nicht zu erwarten; vielmehr ist anzunehmen, dafs die beiden Flüssigkeiten leicht eine Emulsion bilden, aus der sich bei Wärmeentziehung die Verbindung Ni_3Sn_2 bildet. Infolgedessen gelang es auch nicht nach gründlichem Rühren oberhalb 1165° und Absetzenlassen die Schichten in den erkalteten Legierungen wahrzunehmen.

Für die Formel Ni_3Sn_2 sprechen folgende Tatsachen:

1. Die Zeitdauer der Krystallisation bei 1262° hat ihr Maximum bei 42.5 % Ni.

2. Die Zeitdauer der Krystallisation bei der Temperatur der Horizontalen *Ff* verschwindet bei 43 % Ni.

3. Bei 229° verschwindet die Zeitdauer der Krystallisation bei 42 % Ni.

Der Mittelwert dieser drei Bestimmungen der Zusammensetzung der Verbindung beträgt 42.5 % Ni, während der Formel Ni_3Sn_2 42.63 % Ni entsprechen.

Merkwürdigerweise existiert zwischen den Punkten *C* und *D* eine zweite Mischungslücke im flüssigen Zustande. Die Gründe für die Existenz dieser Mischungslücke sind folgende:

1. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation *MD* schneidet die Horizontale *CD* in demjenigen Punkt, in welchem die Zeitdauer der Krystallisation auf der Horizontalen *Cc* ihr Maximum hat.

2. Sind die eutektischen Haltepunkte der Horizontalen *Bb* bis zur Zusammensetzung der Verbindung Ni_3Sn_2 zu verfolgen. Da eine Umhüllung der Krystalle Ni_3Sn_2, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, nicht eintritt, so kann es sich hier nur um die Krystallisation von Ni_3Sn_2 aus der Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes *D*, wobei sich die zweite Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes *C* bildet, handeln. Die Zusammensetzung der beiden Schmelzen *C* und *D*, welche bei 775° mit den Krystallen von Ni_3Sn_2 im Gleichgewicht sind, ergibt sich aus der Tatsache, dafs bei *C* mit 3.5 % Ni die Zeitdauer der Krystallisation bei 775° Null wird und bei *D* mit 18 % Ni ein Maximum hat. Die Existenz dieser Mischungslücke wurde ferner noch durch das Aussehen der Schliffe 15 und 10 % Ni bestätigt, welche später genauer beschrieben werden sollen.

Durch Intrapolation aus der Zeitdauer der Krystallisation bei 229° wurde gefunden, dafs der eutektische Punkt *B* bei 1.3 % Ni liegt, 3° unter dem Schmelzpunkt des reinen Zinns. Heycock und Neville fanden beim Hinzufügen von 0.706 g Ni zu 420 g Zinn eine Schmelzpunkterniedrigung des Zinns um 0.775°. Wenn die Konzentration des Eutektikums 1.3 % Ni beträgt, so würde bei Benutzung der Angaben von Heycock und Neville die eutektische Temperatur sich um 6° unterhalb des Zinnschmelzpunktes ergeben. Damit stimmt die von mir gefundene Temperatur des Eutektikums, innerhalb meiner Fehlergrenzen, überein.

Im Konzentrationsbereich zwischen 85 und 60 % Ni wurde auf den Abkühlungskurven ein Haltepunkt bei 855° beobachtet, da diese Haltepunkte in den Konglomeraten, welche aus Ni_3Sn und dem Mischkrystall *n* bestehen, auftreten, und da bei der Temperatur dieses Haltepunktes das Eutektikum *G* verschwindet, was durch einen Vergleich der oberhalb *tt'* abgeschreckten und den langsam erkalteten Legierungen leicht zu ersehen war, so findet hier eine Reaktion zwischen den Krystallen Ni_3Sn und dem Mischkrystall *n* statt. Das Maximum der Haltezeiten liegt bei ca. 67 % Ni. Der Verbindung Ni_4Sn entsprechen 66.5 Gewichtsprozent Ni. Bei 855° vollzieht sich also wahrscheinlich die Reaktion:

$$Ni_3Sn + \text{Mischkrystall } n \rightleftarrows Ni_4Sn.$$

Da die Reaktion nicht zu Ende verläuft, so ist die Bestimmung der Konzentration des Maximums der Zeitdauer bei 855° und damit auch die Formel Ni_4Sn nicht ganz sicher. Um homogene Schliffe zu erhalten und auf diese Weise die Zusammensetzung der Verbindung festzustellen, wurden Legierungen von 66, 67 und 70 % Ni bis zu 12 Stunden bei einer Temperatur von 840° gehalten, doch war auch dann die Reaktion noch nicht vollständig vor sich gegangen und in den Schliffen war aufser den grofsen Krystallen der Verbindung noch ein zweites Strukturelement zu sehen. (Fig. 10 Tafel V.)

Es wird nachher gezeigt werden, dafs durch die magnetischen Untersuchungen eine weitere Stütze für die hier sich ergebende Zusammensetzung der Verbindung Ni_4Sn erbracht werden kann.

Auf den Abkühlungskurven einer Legierung von der Zusammensetzung Ni_3Sn wurde ein deutlicher Haltepunkt bei 837°, 20° unterhalb der Bildungstemperatur der Verbindung Ni_4Sn beobachtet und auf dem Schliff der Legierung sah man, dafs die grofsen Polygone

der Verbindung in lange nadelförmige, weniger geätzte Krystalle, zwischen denen sich ein dunkleres Element befand, zerfallen waren.

Zwischen 60 und 42.5 % Ni war der thermische Effekt der Reaktion so gering, dafs letzterer nur mit ungeschütztem Thermoelement beobachtet werden konnte; die Haltepunkte wurden jetzt bis zu 70° tiefer gefunden, doch trat die Reaktion, wie aus den Abkühlungskurven zu entnehmen ist, mit starken Unterkühlungen ein. Dafs es sich bei den Legierungen mit 50 und 55 % Ni um dieselbe Reaktion handelt, wird durch folgende Versuche bestätigt: Exponierte man diese Reguli längere Zeit der Temperatur von 830°, also einer Temperatur unter der Umwandlungstemperatur 837°, so fanden sich auf den Abkühlungskurven keine Haltepunkte, wurden dagegen die Reguli auf 850° längere Zeit erhitzt, so trat bei der Abkühlung die Reaktion wieder unter erheblicher Unterkühlung bei 780 und 760° ein. Bei den Schmelzen mit 60—67 % Ni konnte der Haltepunkt, welcher dieser Reaktion entspricht, nicht mehr beobachtet werden, doch da hier die Temperatur der Bildung der Verbindung Ni_4Sn und jener Reaktion sich nur um wenige Grade unterscheiden, so können diese beiden Wärmeeffekte auf den Abkühlungskurven voneinander nicht unterschieden werden; doch dafür, dafs auch in dem Konzentrationsbereich von 60—67 % Ni die Reaktion wirklich eintritt, spricht der Umstand, dafs die Haltepunkte bei 855° relativ zu lang gefunden wurden. Unter dem Mikroskop waren auf allen Schliffen zwischen 67 und 42.5 % Ni die langen Nadeln von ihrem dunkler geätzten Grunde zu unterscheiden. Diese Struktur tritt nur nach starkem Ätzen mit konzentrierter HCl hervor. Da hier aus einer homogenen Krystallart zwei andere voneinander deutlich unterschiedene Krystallarten entstehen, so zerfällt hier wahrscheinlich die Verbindung Ni_3Sn in die Verbindung Ni_3Sn_2 und die Verbindung Ni_4Sn.

Um die mit Hilfe der thermischen Analyse gefundenen Daten einer Kontrolle zu unterziehen, wurden die Legierungen angeschliffen und mikroskopisch untersucht.[1]

Zwischen 100 und 85 % Ni hatten die langsam gekühlten Legierungen eine völlig homogene Struktur, entsprechend der Bildung von Mischkrystallen. Man sah grofse Polygone getrennt durch feine Linien.

---

[1] Erschwert wurde die Untersuchung durch den Umstand, dafs sowohl Nickel wie auch die Verbindungen beinahe gleich stark von Ätzmitteln angegriffen werden. Als bestes Ätzmittel erwies sich konzentriertes Königswasser.

In Anbetracht der Reaktion bei 855° und der Umwandlung bei 837° mufsten die Strukturen der langsam gekühlten und der abgeschreckten Legierungen untersucht werden.

In den abgeschreckten Legierungen von 85—68.5 % Ni finden sich primär ausgeschiedene Mischkrystalle der Reihe Ni—*n*, die von körnigem Eutektikum umgeben sind, dessen Menge mit wachsendem Zinngehalt zunimmt.

Fig. 12 Tafel V zeigt einen Schliff mit 70 % Ni von 1000° abgeschreckt, man sieht die weifsen Mischkrystalle umgeben vom dunkleren Eutektikum, dessen körnige Struktur auf dem Bilde weniger gut als unter dem Mikroskop bei starker Vergröfserung hervortritt.

Die abgeschreckten Legierungen zwischen 68.5 und 60 % Ni enthielten weifse Krystalle der Ni_3Sn-Verbindung umgeben von dem Eutektikum *G*, das mit dem Eutektikum in den Legierungen von 85—68.5 % Ni identisch ist. Schreckt man die Legierungen mit 60 % Ni von 1000° in kaltem Wasser ab, so besteht der Regulus ausschliefslich aus grofsen Polyedern, Fig. 8 Tafel V.

Zwischen 60 und 42.5 % Ni sind in den abgeschreckten Legierungen zwei Strukturelemente zu sehen: die kaum geätzten weifsen Krystalle der Verbindung Ni_3Sn_2, umgeben von dem schwach geätzten homogenen Strukturelement der Verbindung Ni_3Sn. Fig. 6 Taf. IV zeigt die Struktur einer abgeschreckten Legierung von 55 % Ni.

In den schnell gekühlten Legierungen von 60—85 % Ni ist das körnige Eutektikum *G* deutlich zu erkennen, kühlt man dagegen die Legierungen langsam ab, so dafs die Temperatur von 855° langsam durchschritten wird, so tritt hier die früher erwähnte Reaktion ein, bei welcher sich das Eutektikum in ein homogenes Strukturelement verwandelt. In Fig. 11 und 12 Tafel V sieht man die primär ausgeschiedenen nickelreichen Mischkrystalle, in Fig. 11 umgeben von der strukturlosen sekundär gebildeten Verbindung Ni_4Sn, in Fig. 12 umgeben vom körnigen Eutektikum *G*. In Fig. 10 Tafel V, dem Photogramm der langsam gekühlten Legierung mit 67 % Ni, ist der primär ausgeschiedene nickelreiche Mischkrystall dunkel gefärbt und umgeben von einem helleren homogenen Strukturelement, welches sich ebenfalls aus dem Eutektikum *G* gebildet hat. Dieselben Unterschiede in der Struktur des sekundären Elementes bei den langsam und schnell gekühlten Legierungen findet man auch zwischen 68.5 und 60 % Ni; nur tritt hier primär die Verbindung Ni_3Sn und sekundär in den schnell gekühlten das Eutektikum *G* und

in den langsam gekühlten die Verbindung Ni_4Sn auf. (Fig. 9 Tafel V mit 65 % Ni).

In den Legierungen von 60—42.5 % Ni sind wie erwähnt bei langsamer Kühlung die Krystalle der Verbindung Ni_3Sn in lange Nadeln und eine stärker geätzte zweite Krystallart zerfallen. (Fig. 7 Tafel V und Fig. 4 und 5 Tafel IV).

Die Legierung von 42.5 % Ni, die nur Krystalle der Verbindung Ni_3Sn_2 enthält, besteht aus unter sich homogenen Polyedern, deren Grenzen auf dem Schliffe durch sehr feine Linien angedeutet sind. Mit steigendem Sn-Gehalt tritt dann zwischen den hellen Krystallen der Verbindung Ni_3Sn_2 ein sich dunkler ätzendes Element auf, dessen Menge mit wachsendem Zinngehalt zunimmt. In Fig. 3 Tafel IV sieht man die eigentümliche Verteitung der hellen Verbindung Ni_3Sn_2 und das dunkle zinnreiche Eutektikum *B*.

Die Legierungen von 18—3.5 % Ni enthielten deutlich zwei Schichten, trotz sorgfältigen Umrührens. Die untere ist die nickelreichere, ihre Struktur gibt Fig. 1 Tafel IV, die hellen dendritischen Krystalle verhalten sich hier wie die Verbindung Ni_3Sn_2, die Struktur ist fast dieselbe wie in den Legierungen zwischen 42.5 und 18 % Ni (vgl. Fig. 3 Tafel IV); in der oberen zinnreichen Schicht ist eine starke Saigerung eingetreten; die in dieser Schicht besser ausgebildeten langen Nadeln der Verbindung Ni_3Sn_2 haben sich auf den Boden dieser Schicht gesenkt. Ein Bild der Struktur des unteren Teiles der oberen Schicht gibt Fig. 2 Tafel IV.

Die Legierungen wurden qualitativ mit einer recht empfindlichen Magnetnadel auf ihre magnetische Permeabilität hin untersucht. Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie bei den Bestimmungen der magnetischen Umwandlung der Nickel-Kobaltlegierungen von Tammann.[1] Da es sich erwiefs, dafs bei Zimmertemperatur nur Legierungen bis 60 % Ni magnetisierbar sind, wurden nur Reguli von reinem Nickel an bis zu dieser Konzentration auf ihre Umwandlungstemperatur hin untersucht.

Die Daten der Untersuchung sind in Tabelle 2 zusammengestellt und in das Zustandsdiagramm Fig. 1 eingetragen.

Vom reinen Nickel an sinkt mit wachsendem Zinnzusatz die Temperatur der magnetischen Umwandlung von 245° bis auf 190° herab um zwischen 85—67 % Ni bei den Legierungen, welche aus dem gesättigten Mischkrystall *K* und der Verbindung Ni_4Sn bestehen,

[1] *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 359.

Tabelle 2.
Magnetische Umwandlung der Nickel-Zinnlegierungen.

Gehalt an Nickel in Gewichtsprozenten	Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen in °	Wiederkehr d. Magnet. beim Abkühlen in °
100	350	325
95	330	300
90	325	280
80	195	180
70	195	180
67	192	185
65	140	120
62	145	115

sich konstant auf der Horizontalen rr, bei 190° zu halten. Von 67—60 °/₀ Ni ist die Temperatur der Umwandlung konstant bei 130° auf der Horizontalen qq'.

Die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit fällt also, wenn der Nickelgehalt von 67 auf 65 °/₀ abnimmt, von 190 auf 130°, diesem Abfall entspricht das Verschwinden des gesättigten Mischkrystalles K, und da die Krystalle Ni_3Sn unmagnetisierbar sind, so mufs bei 130° die Verbindung Ni_4Sn sich in eine unmagnetisierbare andere Krystallart umwandeln. Dre der Umwandlung der magnetisierbaren in die nicht magnetisierbaren Krystalle entsprechende thermische Effekt ist so gering, dafs derselbe auf den Abkühlungskurven von 20—25 g Legierung keinen Haltepunkt bewirkte. Der Umwandlungspunkt der Verbindung Ni_4Sn konnte natürlich nach dem von mir angewandten qualitativen Verfahren in den Legierungen von 67—85 °/₀ Ni nicht bestimmt werden; eine quantitative Methode müfste auch in diesen Legierungen ein deutliches Abnehmen der Magnetisierbarkeit bei 130° ergeben.

Die Nickel-Bleilegierungen.

Über Nickel-Bleilegierungen finden sich in der Literatur gar keine Angaben, daher schien es von Interesse, auch das Verhalten dieser beiden Metalle zuéinander kennen zu lernen.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den Nickel-Zinnlegierungen, nur mufste durch einen stärkeren Stickstoffstrom das Blei vor Oxydation geschützt werden, da Bleioxyd die Porzellangefäfse stark angreift. Abgewogen wurden gleiche Volumina von 3.3 ccm. Beim Zurückwiegen der erkalteten Reguli fand sich ein Gewichtsverlust von 0.5—1.5 °/₀ der eingewogenen Menge. Da an

den Wänden der Schmelzröhren ein Anflug von reinem Blei zu bemerken war, und die Temperatur nur bis 1500° gesteigert zu werden brauchte, so konnte angenommen werden, dafs der Gewichtsverlust nur auf Kosten des Bleis zu setzen sei, und dementsprechend wurden die Konzentrationen der Legierungen korrigiert.

Die bei der Untersuchung gefundenen Daten sind in Tabelle 3 zusammengefafst, auf Grund welcher auch das Zustandsdiagramm Fig. 2 gezeichnet ist.

Tabelle 3.

Konzentration in Gewichtsprozenten		Temp. d. Knicke	Haltepunkt I		Haltepunkt II	
Ni	Pb	in °	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
100	—	1451				
96.9	3.1	1442	Wendepunkt 1406			
91.6	8.4	1403	1337	30	325	15
81.2	18.8	1373	1340	85	329	30
71.1	28.9	—	1339	185	330	60
61.0	39.0	—	1343	155	329	90
50.7	49.3	—	1339	120	327	125
35.4	64.6	—	1338	100	329	135
20.3	79.7	—	1341	40	327	150
15.1	84.9	1326			328	170
10.0	90.0	1228			326	190
5.0	95.0	1025			329	200
—	100	327				

Nickel geht mit Blei keine chemische Verbindung ein, man hat es mit einem Fall begrenzter Mischbarkeit sowohl im flüssigen als auch im festen Zustande zu tun.

Auf der Kurve *D C* scheiden sich primär Nickel Bleimischkrystalle aus, deren Zusammensetzung sich mit der Temperatur längs der Kurve *D b* ändert, um im Punkt *b* die höchste Konzentration an Blei mit ca. 4 Gewichtsprozenten zu erreichen. Ein Schliff von 96.9% Ni war vollständig homogen.

Bei 1338° sind zwei flüssige Schichten mit dem Mischkrystall *b* im Gleichgewicht. Die Zusammensetzung derselben wurde aus den eutektischen Zeiten bei 1338°, die bei 72 Gewichtsprozenten Ni ihr Maximum erreichen und bei 16% Null werden, gefunden und zweitens, durch Extrapolation der Kurven der primären Krystallisation, welche bei denselben Konzentrationen die Horizontale *Bb* schneiden. Die Punkte der Kurve *AB* geben die Löslichkeit der

Mischkrystalle in Blei an, ihre Löslichkeit nimmt mit der Temperatur schnell ab. Der zweite eutektische Punkt wurde bei der

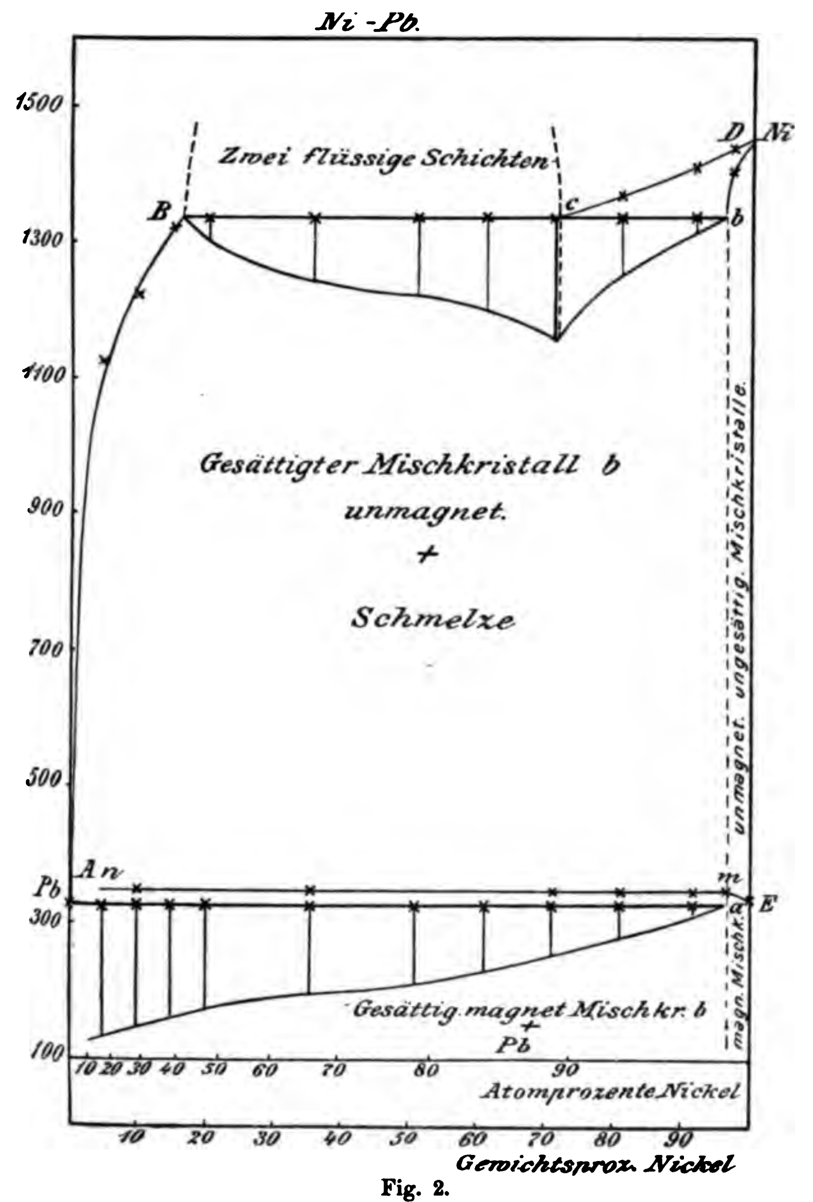


Fig. 2.

Schmelztemperatur des reinen Bleis gefunden. Bei dieser Temperatur ist also der nickelreiche Mischkrystall nicht mehr merklich in flüssigem Blei löslich.

Die mikroskopische Untersuchung bestätigte die Resultate der thermischen Analyse. Die Legierung mit 96.9 °/₀ Ni war homogen und zeigte erst nach starkem Ätzen mit Königswasser auf ihrer Schliffseite Polygone mit undeutlichen Konturen.

Auf den Schliffflächen der Legierungen mit 91.6 und 81.2 °/₀ Ni waren die primär ausgeschiedenen Mischkrystalle mit dazwischenliegendem Blei zu sehen. Zwischen 16 und 72 °/₀ Ni bestanden die Reguli aus zwei Schichten, welche scharf voneinander getrennt waren: die bleireiche, bestehend aus fast reinem Blei mit wenig Mischkrystallen, lag unten; die nickelreiche bestand, ebenso wie die Legierungen von 91.6 und 81.2 °/₀ Ni, vorwiegend aus Polygonen der nickelreichen Mischkrystalle, zwischen denen Bleitröpfchen zu sehen waren. Dieselbe Struktur wie die untere bleireiche Schicht zeigen auch die Legierungen zwischen 16 un 0 °/₀ Ni.

Wie die Nickel-Zinnlegierungen, wurden auch die Nickel-Bleilegierungen auf ihre magnetische Permeabilität hin untersucht. Bei Zimmertemperatur waren selbst Legierungen mit dem kleinsten Nickelgehalt magnetisierbar. Es erwies sich bei der Untersuchung, dafs die Umwandlungstemperatur des Nickels durch Bleizusatz etwas erhöht wird und zwar im Maximum um ca. 5°, und dann beim gesättigten Mischkrystall bei einer Temperatur von 350° konstant wird. Im Konzentrationsbereich der beiden flüssigen Schichten wurden beide Schichten getrennt untersucht, wobei der Umwandlungspunkt bei derselben Temperatur gefunden wurde.

In Tabelle 4 sind die Resultate der magnetischen Untersuchung zusammengefafst, welche auch im Diagramm Fig. 2 eingezeichnet

Tabelle 4.

Magnetische Umwandlung der Nickel-Bleilegierungen.

Gehalt an Nickel in Gewichtsprozenten	Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen in °	Wiederkehr d. Magnet. beim Abkühlen in °
100	355	335
96.9	365	340
91.6	363	338
81.2	368	339
71.1	365	337
35.4 obere Schicht	367	335
35.4 untere Schicht	365	335
10.0	368	337

sind. Die Umwandlungstemperatur steigt zuerst von *E* bis *m* um ca. 5° und verläuft dann längs der Horizontalen *mn* bei 350°. Haltepunkte auf den Abkühlungskurven, welche der magnetischen Umwandlung des gesättigten Mischkrystalles *m* entsprechen, wurden nicht gefunden.

Die Nickel-Thalliumlegierungen.

In der Literatur ist über Nickel-Thalliumlegierungen nichts angegeben. Die Versuchsanordnung war bei der Untersuchung dieser Legierungen dieselbe, wie bei den Nickel-Bleilegierungen. Auf den zusammengeschmolzenen Legierungen fand sich eine geringe Menge von Schlacke, welche von den Legierungen leicht losgelöst werden konnte, so dafs die Reguli zurückgewogen werden konnten; der so ermittelte Verlust an Thallium betrug in den nickelreichen Legierungen bis zu 2% der eingewogenen Menge und bei den thalliumreichen bis zu 5%. An den Wänden der Porzellanschmelzröhren waren Tropfen von Thallium, in denen Nickel nicht nachgewiesen werden konnte, stets zu bemerken. Infolgedessen wurden die Konzentrationen in der Weise korrigiert, dafs der ganze Gewichtsverlust der Legierungen als Thallium berechnet wurde. In Tabelle 5 sind die korrigierten Konzentrationen und die Temperaturen der auf den Abkühlungskurven gefundenen Haltepunkte und Knicke zu finden; im Diagramm Fig. 3 wurden die Temperaturen von 400—1300° ausgelassen, da, wie ich mich überzeugt hatte, in diesem Intervall keine Reaktionen und Umwandlungen auftraten.

Tabelle 5.

Gewichtsprozente Ni	Gewichtsprozente Tl	Primäre Krystallisation	Haltepunkt I Temp. in °	Haltepunkt I Zeitdauer in Sek.	Haltepunkt II Temp. in °	Haltepunkt II Zeitdauer in Sek.	Haltepunkt III
100	—	1452					
99.5	0.5	1429	Wendepunkt 1396				
97.9	2 1	1421					
96.5	3.5	1412	1375	30			
88.1	11.9		1385	85			
77.5	22.5		1385	70	302	30	
57.2	42.8		1387	65	303	60	
32.1	67.9		1385	35	302	90	
16.0	84.0		1387	25	302	110	234
5.3	94.7		1387	10	302	130	233
1.2	98.8	302	—	—	302	150	234
—	100						234

Das Verhalten von Nickel zu Thallium ist fast dasselbe wie d
von Nickel zu Blei: Nickel bildet mit Thallium keine Verbindu

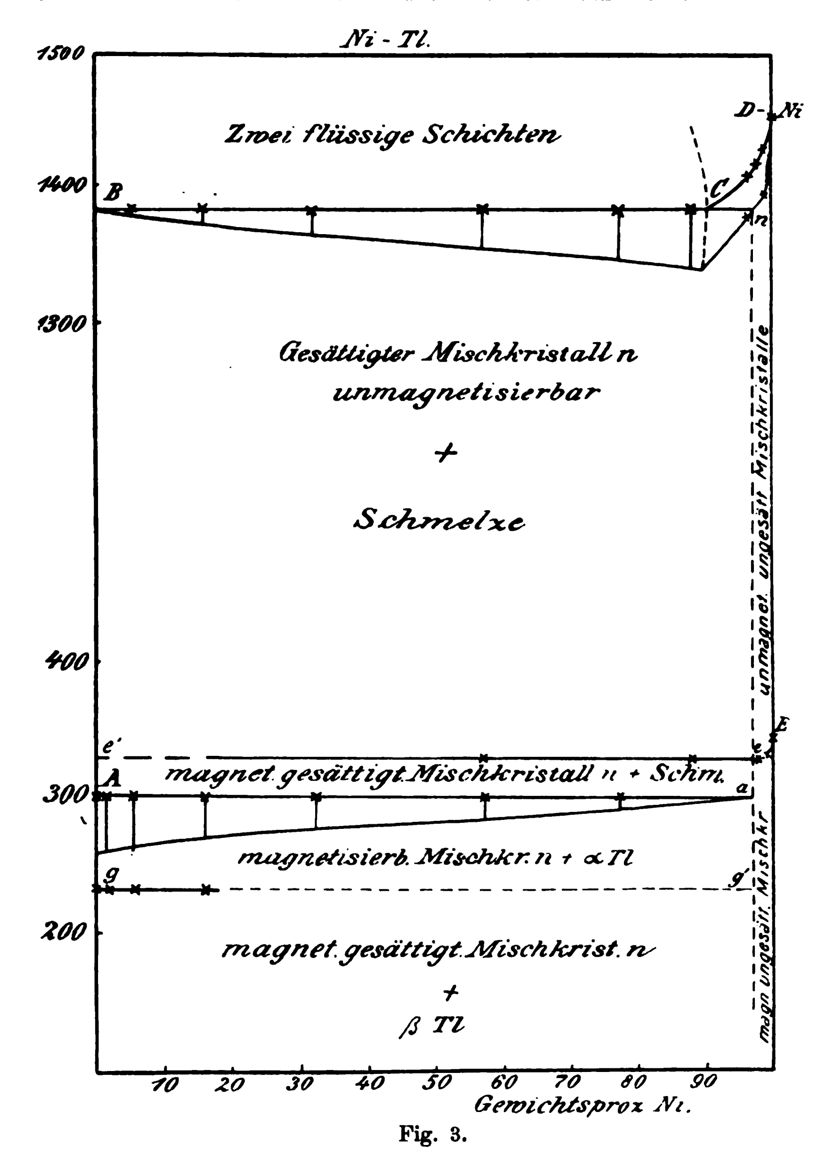


Fig. 3.

und die Metalle sind im flüssigen wie auch im festen Zustande n
im begrenzten Mafse mischbar, im festen Zustande bilden si
nickelreiche Mischkrystalle.

Auf der Kurve *D C* scheiden sich primär Nickel-Thalliummis

krystalle aus, deren Zusammensetzung sich längs der Kurve *Dn* ändert. Der gesättigte Mischkrystall *n* enthält ca. 3 % Tl. Auf der Horizontalen *CB* bei 1386° sind zwei flüssige Schichten mit den Krystallen des nickelreichen Mischkrystalles im Gleichgewicht. Die Mischungslücke im flüssigen Zustande wurde zwischen 90 und 0 % Ni gefunden; in Thallium löst sich auch bei 1386° kein Nickel und bei 302° krystallisiert daher zum Schlufs das reine Metall.

Die Umwandlung von α- in β-Thallium konnte in den thalliumreichen Schmelzen deutlich gefunden werden. Dieser Umwandlungspunkt liegt bei 324° auf der Horizontalen *gg'*. In den nickelreichen Schmelzen war jedoch der thermische Effekt bei den von mir angewandten Gewichtsmengen von 20 g zu klein, um beobachtet werden zu können.

Von 0—3 % Thallium waren die Legierungen vollständig homogen. Merkwürdigerweise hatten die Legierungen eine schöne silberweifse Farbe und oxydierten sich beim Erhitzen an der Luft sogar noch weniger als reines Nickel. Bei längerem Stehen an feuchter Luft bildeten sich auf der schönen silberweifsen Oberfläche graue Flecke. Von 10 % Tl an bestanden die Reguli aus zwei Schichten: die obere enthielt nickelreiche Mischkrystalle mit wenig nicht gelöstem Thallium, das sich sofort an der Luft oxydierte, und als schwarzer Fleck auf der Schliffläche deutlich hervortrat. Die untere Schicht bestand aus reinem Thallium, konnte jedoch nicht gut angeschliffen werden. Bei den Legierungen mit ganz geringem Nickelgehalt hatten sich die nickelreichen Teile nicht mehr abgesetzt, die Nickelmischkrystalle waren im Thallium suspendiert.

Die magnetische Untersuchung zeigte, dafs die Umwandlungstemperatur des Nickels durch Thalliumzusatz um ca. 15° erniedrigt wird und von der Konzentration des gesättigten Mischkrystalles *n* an sich nicht mehr ändert. In den thalliumreichen Legierungen wurde

Tabelle 6.

Magnetische Umwandlung der Ni-Tl-Legierungen.

Gehalt an Nickel in Gewichtsprozenten	Verlust d. Magnetisierbarkeit beim Erhitzen in °	Wiederkehr d. Magnet. beim Abkühlen in °
100	355	336
99.5	340	335
97.9	335	330
96.5	332	330
88.1	330	329
57.2	332	330

der magnetische Umwandlungspunkt nicht bestimmt, weil hier das Schmelzen des Thalliums störend wirkte, in dem der Regulus vor Erreichung der Umwandlungstemperatur zerflofs.

Die Nickel-Wismutlegierungen.

Rössler[1] hat in einer Arbeit: „Synthese einiger Erzmineralien und analoger Metallverbindungen durch Auflösen und Krystallisierenlassen derselben in geschmolzenem Metall" gefunden, dafs beim Zusammenschmelzen von 2 Gewichtsteilen Ni und 40 Gewichtsteilen Bi sich kleine Krystallnadeln bilden, welche Nickel und Wismut enthalten. Die Zusammensetzung dieser Krystalle hat er nicht näher bestimmt. Weitere Angaben über Ni-Bi-Legierungen scheinen nicht vorzuliegen.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe, wie in den vorhergehenden Arbeiten. Um homogene Schmelzen zu erhalten, mufste, auch bei den Bi-reichen Legierungen, bis über die Schmelztemperatur des reinen Ni erhitzt werden, da sich Ni offenbar sehr langsam im Bi löst. Um die dabei durch Abbrand und Verdampfung von Bi entstandenen Konzentrationsverschiebungen zu bestimmen, wurden verschiedene Legierungen, nach beendigter Untersuchung analysiert. Es ergab sich dabei, dafs in den wismutreichen Legierungen der Verlust an Wismut nicht 0.3 % der gewogenen Menge überstieg, während in den nickelreichen Legierungen von 50 % Ni an, ein Verlust an Bi von höchstens 0.1 % stattgefunden hatte, und zwar waren die Verluste so gering, wenn die eingewogenen Metallmengen möglichst schnell auf den Nickelschmelzpunkt erhitzt wurden.

Die Resultate der thermischen Untersuchung sind in Tabelle 7 zusammengefafst und danach ist das Zustandsdiagramm Fig. 4 gezeichnet. Der Übersichtlichkeit halber mufsten die Konzentrationen in Atomprozenten gegeben werden.

Aus den Ni-Bi-Schmelzen verschiedener Konzentrationen bilden sich beim Abkühlen zwei Verbindungen: bei 638° bildet sich die Verbindung NiBi durch Einwirkung der Schmelze *C* mit ca. 32 % Ni auf den nickelreichen Mischkrystall *c*; und bei 437° bildet sich die Verbindung $NiBi_3$ durch Einwirkung der Schmelze *B* mit ca. 11 % Ni auf die Krystallart der Verbindung NiBi.

Wie aus dem Diagramm 4 ersichtlich, werden die Zeiten auf der Horizontalen *Bb* nicht Null bei einer Konzentration, bei welcher

[1] *Z. anorg. Chem.* **9** (1895), 31.

Tabelle 7.

Gewichtsprozente Ni	Gewichtsprozente Bi	Atomprozente Ni	Atomprozente Bi	Temp. des primär. Kryst.	Haltepunkt I Temp. in °	Haltepunkt I Zeitd. in Sek.	Haltepunkt II Temp. in °	Haltepunkt II Zeitd. in Sek.	Haltepunkt III Temp. in °	Haltepunkt III Zeitd. in Sek.
100	—	100	—	1451						
99	1	99.72	0.28	1439						
90	10	97.1	2.9	1415	627	10				
80	20	93.5	6.5	1390	630	20				
70	30	89.3	10.7	1375	630	25				
60	40	84.3	15.7	1370	631	30				
50	50	78.2	21.8	1356	632	35	456	20		
40	60	70.5	29.5	1323	636	40	455	30		
30	70	60.5	39.5	1281	638	50	456	70		
25	75	54.4	45.6	1249	636	50	466	70		
22	78	50.2	49.8	1228	638	65	467	60		
20	80	47.2	52.8	1216	639	50	467	55	261	75
17	83	42.3	57.7	1048	638	40	465	95	264	80
15	85	38.6	61.4		640	35	472	100	272	90
10	90	28.4	71.6	630			471	110	270	100
8.5	91.5	25	75	625			472	115	270	100
7	93	21.2	78.8	621			472	85	272	160
5	95	12.7	87.3	536			470	50	273	190
3	97	9.9	90.1	455					272	270
2	98	6.7	93.3	429					273	320
1	99	3.5	96.5	382					272	360

auf der Horizontalen *Cc* das Maximum gefunden wurde. Ebenso treten auf der Horizontalen *Aa* noch Haltepunkte auf bei Konzentrationen, die weiter als das Maximum der Zeitdauer bei 472° lagen.

Aufserdem nimmt die Zeitdauer der Haltepunkte bei 472° und 273° nicht regelmäfsig ab, sondern es wurden je nach den Abkühlungsbedingungen ganz schwankende Werte erhalten. Da schliefslich bei 638 und 472° die zweite Krystallart immer mit einer Unterkühlung auftrat, so mufste der Grund jener Abnormitäten in einer Umhüllung der schon vorhandenen Krystallart bei Bildung der beiden Verbindungen NiBi und $NiBi_3$ gesucht werden; die mikroskopische Untersuchung bestätigte diese Vermutung. Durch Eintritt von Umhüllungen wird die Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindungen bekanntlich erheblich erschwert.

Bei 638° wurde ein ausgesprochenes Maximum der Zeitdauer der Reaktion bei 50.2 Atomprozent Ni gefunden, was für die Bildung

der Verbindung NiBi sprechen würde. Die Reaktion würde d nach der Formel verlaufen:

$$\text{Gesättigter Mischkrystall } c + \text{Schmelze } C \rightleftarrows \text{NiBi},$$

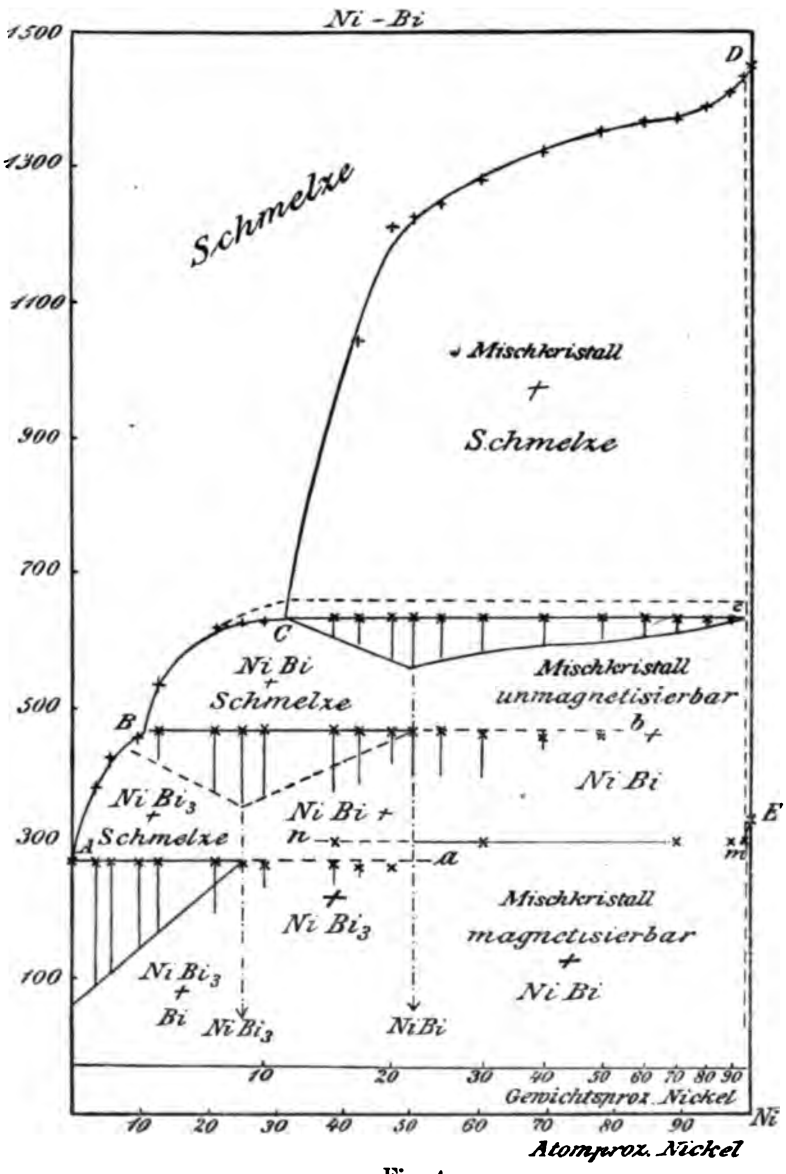


Fig. 4.

und zwar bei Wärmeentziehung im Sinne von links nach rechts. Doch verläuft die Reaktion infolge der Umhüllungserscheinungen nicht zu Ende. Sowohl die direkte Ausscheidung der Verbindung NiBi aus den Schmelzen, als auch die Reaktion der Schmelze *C* auf die nickelreichen Mischkrystalle *c* tritt, wie erwähnt, mit Unterkühlung ein, infolge dessen sind die Temperaturen auf der Kurve *BC* und ebenso die Temperaturen der Reaktion auf der Horizontalen *Cc* zu niedrig gefunden worden. Die wahre Kurve des Beginnes der Krystallisation mufs also etwas höher als die Kurve *BC* liegen und sich mit steigendem Nickelgehalt etwas von der gefundenen Kurve *BC* entfernen, da die Unterkühlung mit steigendem Ni-Gehalt wächst. Die wahre Kurve des Beginnes der Krystallisation und die ihr entsprechende Horizontale des nonvarianten Gleichgewichtes sind im Diagramm durch gestrichelte Linien angedeutet.

Zur Sicherstellung der Formel der Verbindung, wurden Legierungen zwischen 80 und 40 Atomprozent Ni einer Temperatur von 630° exponiert. Nach 48—60 stündigem Erhitzen wurden von neuem Abkühlungskurven aufgenommen und es erwiefs sich, dafs die Haltezeiten bei 472° zwischen 70 und 50 % Ni noch nicht vollständig verschwunden waren, wenn sie auch bedeutend kleiner als vorher gefunden wurden. So war die Zeitdauer bei 60.5 % Ni von 70 auf 15 Sekunden gesunken, während bei 50.2 % Ni anstatt 60 Sek., 17 Sekunden gefunden wurden. Es gelang also nicht die Umhüllungen durch Exponieren vollständig zu beseitigen und daher zeigt ein Schliff von 50.2 % Ni auch nicht eine ganz homogene Struktur.

Ein zweiter Versuch, eine homogene Legierung von 50 % Ni zu erhalten, hatte gleichfalls nur teilweisen Erfolg. Um kleine primär ausgeschiedene Mischkrystalle und damit ein gröfseres Angriffsfeld für die Reaktion zu erhalten, wurde eine Legierung der entsprechenden Zusammensetzung bei 1300°, d. h. im flüssigen Zustande, abgeschreckt und dann exponiert; doch auch auf diese Weise war eine homogene Struktur nicht zu erhalten. Ein dritter Versuch mifslang vollständig. Die Umhüllungen sollten durch Zerreiben und nachherigem Zusammenpressen der Legierung, auf mechanischem Wege, beseitigt werden. Doch nachdem darauf wieder bei 630° exponiert worden war, erwiefs sich die Legierung als zu spröde, um angeschliffen werden zu können.

Infolgedessen ist die Formel der Verbindung NiBi, wenn auch sehr wahrscheinlich gemacht, doch mit Reserve aufzunehmen.

Wie schon erwähnt, treten auch bei der Bildung der zweiten

Verbindung Umhüllungen auf. Trotzdem ist es hier möglich, die Formel der Verbindung mit gröfserer Sicherheit zu bestimmen.

1. Bei 472° ist ein deutlich ausgesprochenes Maximum der Zeitdauer der Reaktion bei 25% Ni vorhanden.

2. Durch Extrapolation der Zeitdauer der Krystallisation bei 273° in den Schmelzen von 3.5, 6.7 und 9.9% Ni, wo Umhüllungen ausgeschlossen sind, findet man, dafs die Zeitdauer bei 25% Ni Null wird.

Auch hier gelang es nicht, durch Exponieren bei 465° die Umhüllungen vollständig zu beseitigen, doch ist ein Schliff von 25% Ni nach 60stündigem Erhitzen fast ganz homogen.

Danach hat man es bei 472° mit einer Reaktion nach folgender Gleichung zu tun: NiBi + Schmelze $B \rightleftarrows NiBi_3$, wobei wieder die Reaktion bei der Abkühlung von links nach rechts verläuft.

Zum Schlufs krystallisiert bei 273°, also beim Schmelzpunkt des Bi, reines Bi, welches bekanntlich unter Volumausdehnung erstarrt, wobei zwischen den Krystallen von Bi und $NiBi_3$ Tröpfchen von Bi hervorquellen.

Die Konzentration des gesättigten Mischkrystalles *c* konnte auf thermischem Wege nicht mit Sicherheit bestimmt werden; jedenfalls übersteigt die Mischbarkeit nicht 0.5 Atomprozent Bi.

Bei der Ausarbeitung des Nickel-Wismutdiagramms war die mikroskopische Untersuchung die ausschlaggebende und mufste Hand in Hand mit der thermischen Analyse gehen. Hauptsächlich durch Vergleichen der Schliffflächen gleichlange exponierter Legierungen gelang es, die Zusammensetzung der beiden Verbindungen zu bestimmen.

Auf dem Kurvenast *AB* scheidet sich primär die Verbindung $NiBi_3$ aus, dementsprechend sieht man auf den Schliffen der Legierungen mit 9.9% Ni bis zum reinen Bi lange Krystallnadeln der Verbindung, welche umgeben sind vom sekundär krystallisierten Bi. Fig. 1 auf Tafel VI zeigt das Photogramm einer Legierung mit 6.7% Ni. Die Krystalle der Verbindung $NiBi_3$ sind dunkel gefärbt, während Bi den weifsen Hintergrund bildet. Auffallend ist es, um wie viel stärker der Querschnitt der Nadeln vom Ätzmittel angegriffen wird, als der Längsschnitt. Geätzt wurden alle Legierungen mit verdünnter HCl.

Zwischen 9.9 und 30% Ni sind bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit auf den Schliffflächen drei Krystallarten zu unterscheiden. (Fig. 2 und 3 Tafel VI.) Die weifsen Krystalle der Ver-

bindung NiBi sind umhüllt von den dunkel geätzten Krystallen der Verbindung $NiBi_3$, die Grundmasse besteht auch hier aus reinem Bi, das vom Ätzmittel nicht angegriffen wird.

Fig. 4 auf Tafel VI zeigt den Schliff einer Legierung von derselben Zusammensetzung wie Fig. 3 nach 60stündigem Exponieren bei gleicher Vergröfserung. Hier sind die umhüllten weifsen Krystalle der Verbindung NiBi fast verschwunden und die Hauptmasse besteht aus der Verbindung $NiBi_3$. Da jedoch beim Exponieren immer Saigerung auftrat, so war im unteren Teil des Regulus noch teilweise die spezifisch schwerere Verbindung NiBi zu sehen, während im oberen Teil, entsprechend der Fig. 4, noch etwas freies Bi vorhanden ist. Trotzdem spricht dieses Bild für die Annahme, dafs die Verbindung die Zusammensetzung $NiBi_3$ hat. Besonders da in allen etwas nickelreicheren Legierungen, auch nach langem Exponieren, immer die Verbindung NiBi in allen Schichten der Legierungen zu sehen war.

Bei den Legierungen von 30—80 % Ni sieht man auf allen Schliffen vier Krystallarten. Fig. 5 Tafel VI zeigt das Photogramm eines Schliffes mit 50.2 % Ni. Hier unterscheidet man deutlich die vom Ätzmittel nicht angegriffenen, gesättigten, nickelreichen Mischkrystalle *c*, welche den anderen Strukturelementen gegenüber im Relief stehen. Diese Krystalliten sind umhüllt von der etwas dunkler gefärbten Verbindung NiBi. Dazwischen sieht man die stark geätzte Verbindung $NiBi_3$, als dunkle Krystallmasse und schliefslich in ihr noch helle Reste von Bi. Unter dem Mikroskop ist das Ni von Bi noch besser zu unterscheiden, als auf dem Photogramm, da Ni etwas gelblich aussieht, während Bi weifs erscheint.

Wie schon erwähnt, gelang es nicht, durch Erhitzen auf 620° eine Legierung zu erhalten, die nur aus der bei 638° sich bildenden Krystallart besteht. Fig. 6 Tafel IV gibt das Photogramm eines Schliffes mit 50.2 % Ni nach 60stündigem Exponieren. Die Menge der Verbindung NiBi hat bedeutend zugenommen, der nickelreiche Mischkrystall ist auf der photographierten Stelle verschwunden, in dem unteren Teil des Regulus aber noch vorhanden, aufserdem sind noch sowohl $NiBi_3$-Krystalle als auch Bi in erheblichen Mengen vorhanden.

Von 80—99.5 % Ni enthalten die Legierungen zwei Krystallarten: den nickelreichen Mischkrystall, umgeben von der Verbindung NiBi.

Die Legierung mit 99.5 % Ni bestand aus einer einzigen

Krystallart, woraus zu folgern ist, dafs krystallisiertes Ni etwas Bi aufzunehmen imstande ist.

Auf ihre magnetische Permeabilität hin wurden die Ni-Bi-Legierungen wie auch die Ni-Sn-Legierungen qualitativ untersucht. Die Resultate der Untersuchung sind in Tabelle 8 zusammengefafst und in das Diagramm Fig. 4 eingezeichnet.

Tabelle 8.

Magnetische Umwandlung der Ni-Bi-Legierungen.

Gehalt an Ni in Atomprozenten	Verlust der Magnet. beim Erhitzen in °	Wiederkehr der Magnet. beim Abkühlen in °
100	355	335
99.7	335	310
97.1	330	315
89.3	335	310
60.5	335	305
38.6	330	310

Man sieht, dafs durch Bi-Gehalt von 0.5 % die Umwandlungstemperatur des Ni um ca. 20° erniedrigt wird und dann, von 99.5 % Ni, an sich mit steigendem Bi-Gehalt nicht mehr ändert. Da wegen der Umhüllungen bei allen Legierungen bis zu ca. 32 % Ni der primär gebildete nickelreiche Mischkrystall vorhanden ist, so wurde die magnetische Umwandlungstemperatur bei 325° bei allen Legierungen bis zu dieser Konzentration gefunden. Wismutreichere Legierungen waren bei Zimmertemperatur unmagnetisierbar. Die beiden Ni-Bi-Verbindungen sind daher unmagnetisch.

Die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur des Ni durch Bi-Zusatz spricht für die Bildung von nickelreichen Mischkrystallen.

Die Nickel-Chromlegierungen.

Angaben über Ni-Cr-Legierungen habe ich nicht finden können. Die Versuchsanordnung war bei den nickelreichen Schmelzen, dieselbe wie bei Ni-Sn, die chromreichen, mit 10 und 20 % Ni, konnten dagegen nur in Magnesiaschmelzröhren geschmolzen werden, da das Porzellan sehr schnell zerfressen wurde. Um das Thermoelement zu schützen, wurden die Porzellanschutzröhren bei den letztgenannten Schmelzen mit Platinblech und Magnesia umgeben.

Da das Chrom noch oberhalb 1560° zähflüssig ist, was beim Rühren deutlich zu fühlen war, so gelang es häufig erst nach mehr-

maligem Schmelzen homogene Legierungen zu erhalten. Das sich beim Schmelzen bildende Chromoxyd, wie auch das Porzellan lösten sich nach dem Erkalten leicht vollständig vom Metall ab, so dafs durch Zurückwiegen der Abbrand genau bestimmt werden konnte. Er betrug zwischen 0.5 und 1.0 °/₀ des Gesamtgewichtes. Durch eine Analyse wurde nachgewiesen, dafs der Gewichtsverlust nur auf Kosten des Chroms zu setzen ist.

Die Daten der thermischen Analyse sind in Tab. 9 zusammengefafst und ins Diagramm Fig. 5 eingetragen.

Tabelle 9.

Gewichtsprozente Ni	Cr	Temp. des Beginns der Krystallisation in °	Temp. des Endes der Krystallisation in °
100	—	1452	
98	2	1450	1445
90	10	1445	1318
80	20	1430	1375
70	30	1402	1344
60	40	1377	1331
50	50	1332	1307
45	55	1318	1295
42	58	1290	
40	60	1345	1311
30	70	1507	1370
20	80	1545	?
10	90	1550	?
—	100	1553	

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation der Ni-Cr-Schmelzen besteht aus zwei Ästen, die sich im Punkt *B* schneiden. Auf diesen beiden Ästen scheiden sich einerseits nickelreiche, andererseits chromreiche Mischkrystalle aus. Bei der nickelreichen Mischkrystallreihe war das Krystallisationsintervall auf den Abkühlungskurven deutlich ausgeprägt. Bei der chromreichen Reihe ist der thermische Effekt jedoch so klein und das Intervall so grofs, dafs das Ende der Krystallisation bei 10 und 20 °/₀ Ni nicht mehr bestimmt werden konnte. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation verläuft hier am Anfang fast horizontal, um erst bei 30 °/₀ Ni stark abzufallen. Eine Reaktion im festen Zustande konnte nicht nachgewiesen werden, trotzdem die Abkühlungskurven bis auf 200° herunter verfolgt wurden.

Die mikroskopische Untersuchung bestätigte in der Hauptsache die Resultate der thermischen Analyse.

Legierungen von 100—70 % Ni sind vollständig homogen; m
sieht grofse Polygone der nickelreichen Mischkrystallreihe, umgren
von feinen Linien. Fig. 1 Tafel VII zeigt das Photogramm ein

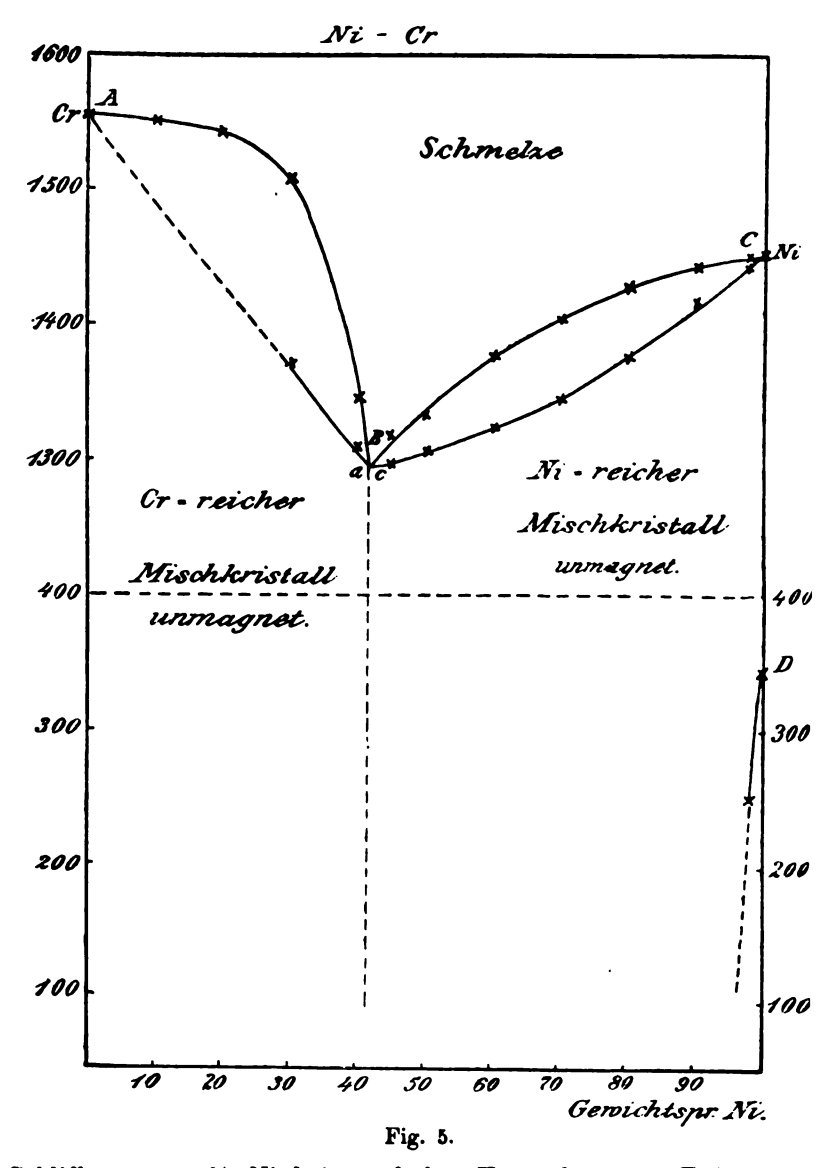


Fig. 5.

Schliffes von 80 % Ni bei 180facher Vergröfserung. Zwischen 7
und 43 % Ni sind die Mischkrystalle nicht mehr in dem Gra
homogen. Die Polygone sind noch gut zu erkennen, jedoch ist d

kelreichere Kern der Krystalle stärker geätzt und daher dunkler, die chromreichen Grenzflächen. (Fig. 2 Tafel VII mit 60 % Ni.)

Bei der tiefsten Temperatur des Beginnes der Krystallisation bei % Ni zeigte dagegen ein Schliff eutektische Struktur. (Fig. 3 Taf. VII.) ɔnbar hat man es hier mit einer Mischungslücke zu tun und aus ɔr Schmelze von dieser Zusammensetzung krystallisieren die Endder beider Mischkrystallreihen gleichzeitig. Die Grenzen dieser chungslücke *ae* konnten jedoch weder thermisch noch mikrophisch festgestellt werden, da die Lücke in jedem Fall sehr klein und schon bei einer geringen Konzentrationsverschiebung überritten wird. Nach vielen Versuchen wurde eine Legierung mit 5 % Ni hergestellt, in der noch Spuren von Eutektikum zwischen grofsen Krystallen zu finden waren. Die Mischkrystalle der ɔmreichen Reihe sind bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit ɔmogen, was ja auch wegen des grofsen Krystallisationsintervalls erwarten war. (Fig. 4 Tafel VII mit 30 % Ni.) Jedoch konnten sehr langsamer Abkühlungsgeschwindigkeit fast vollständig ıogene Krystalle der chromreichen Reihe erhalten werden, auf en Schliffflächen grofse Polygone mit chromreicherem, hellerem n und stärker geätzten, dunkleren, nickelreichen Säumen zu bechten sind. (Fig. 5 Tafel VII mit 30 % Ni.)

Bei der magnetischen Untersuchung der Ni-Cr-Legierungen iefs es sich, dafs schon bei 90 % Ni die Magnetisierbarkeit des kels bei Zimmertemperatur verschwunden ist. Um die Frage zu scheiden, ob die Umwandlungstemperatur durch Cr-Zusatz erhöht ır erniedrigt wird, wurde eine Legierung von 98 % Ni hergestellt l es zeigte sich, dafs ihre Umwandlungstemperatur um 100° geken war.

Tabelle 10.

Magnetische Umwandlung der Ni-Cr-Legierungen.

Gehalt an Ni n Gewichtsprozenten	Verlust der Magnet. beim Erhitzen in °	Wiederkehr der Magnet. beim Abkühlen in °
100	355	336
98	255	240

Die Nickel-Magnesiumlegierungen.

Über die Legierungen des Nickels mit Magnesium ist kaum vas bekannt. In der Literatur findet sich nur eine Angabe von

Parkinson,[1] der behauptet, dafs die Metalle sich nicht legieren lassen, und neuerdings eine Arbeit von A. Coehn[2] und Siemens, die auf elektrolytischem Wege Nickel-Magnesiumlegierungen herstellten und angaben, dafs Ni bis zu ca. 3% Mg in fester Lösung aufnimmt.

Gearbeitet wurde bis zu 40% Ni in Glasschmelzröhren in einer Wasserstoffatmosphäre und, da Nickel sich leicht in Magnesium löst, brauchte man nur wenig über die Temperatur des Beginnes der Krystallisation zu erhitzen, was mit einem Bunsenbrenner leicht zu erreichen war. Von 40% Ni an wurde im elektrischen Ofen in Porzellanröhren gearbeitet; über die Schmelzen strich ein schneller Wasserstoffstrom, wodurch Oxydation vermieden wurde. Magnesium greift Porzellan sehr stark an und es gelang nur durch schnelles Erhitzen die Perforation der Schmelzröhren zu vermeiden. Das Thermoelement konnte erst kurz vor der Aufnahme der Abkühlungskurven in die geschmolzene Legierung eingeführt werden. Versuche, die Metalle in Graphitröhren zu schmelzen, misslangen, da sich dabei Carbide bildeten, ebenso erwiesen sich Schmelzröhren aus Magnesia als unbrauchbar, da Kohlenstoff aus dem elektrischen Ofen durch die Wände des Gefäfses in die geschmolzenen Metalle hineindifundierte. Der Abbrand konnte nicht durch Zurückwiegen der Legierungen bestimmt werden, da die Reguli sich nicht intakt vom Porzellan und der Schlacke befreien liefsen. Es wurden daher Analysen aus verschiedenen Konzentrationsgebieten ausgeführt, wobei es sich ergab, dafs sowohl in den nickel- sowie magnesiumreichen Legierungen der Gewichtsverlust an Magnesium nicht 0.2% überstieg, während in den mittleren Konzentrationen eine Abnahme des Magnesiumgehaltes von 0.5% gefunden wurde.

Die Resultate der Abkühlungskurven sind in Tabelle 11 zusammengefafst und ins Diagramm Fig. 6 eingezeichnet.

Auf dem Kurvenast FE ist Nickel mit den Schmelzen im Gleichgewicht. Im Punkte E bei 1082° krystallisiert die Schmelze eutektisch, bei einer Zusammensetzung von 89% Ni. Durch Extrapolation wurde gefunden, dafs bei dieser Konzentration die Kurven der primären Krystallisation die Horizontale ee' schneiden und dafs die eutektischen Zeiten hier ihr Maximum erreichen. Da noch bei 1% Mg ein deutlicher Haltepunkt auf der Abkühlungskurve gefunden wurde und die Zeiten auf der Horizontalen ee' erst bei 0% Mg Null werden, so krystallisiert aus der Schmelze reines Ni.

[1] *Journ. Chem. Soc.* 20 (1867), 117.

[2] *Z. f. Elektrochem.* 8 (1902), 591 und *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 299.

Tabelle 11.

Gewichts-prozente Ni	Mg	Primäre Krystallis. in °	Haltepunkt I Temp. in °	Haltepunkt I Zeitdauer in Sek.	Haltepunkt II Temp. in °	Haltepunkt II Zeitdauer in Sek.	Haltepunkt III Temp. in °	Haltepunkt III Zeitdauer in Sek.
100	—	1452						
99	1	1435	1060	20				
95	5	1272	1077	85				
92	8	1155	1080	105				
90	10		1084	130				
87	13	1097	1080	70				
85	15	1140	1082	50				
82	18	1145						
80	20	1144			769	20		
75	25	1145			769	30		
70	30	1139			767	60		
65	35	1112			769	110		
60	40	1072			767	130	499	10
55	45	997			768	145	509	20
50	50	930			765	80	508	20
40	60	652					512	60
35	65	537					512	90
30	70	536					512	70
20	80	515					513	30
10	90	637					512	10
—	100	651						

Im Punkt D krystallisiert die Verbindung Ni_2Mg aus der Schmelze. Für die Formel dieser Verbindung sprechen folgende Daten:

1. Die Zeitdauer der Krystallisation bei der Temperatur der Horizontalen ee' verschwindet bei 82.6 % Ni.

2. Bei 768° verschwindet die Zeitdauer auf der Horizontalen Ce bei 82.9 % Ni.

3. Ein Schliff mit 83 % Ni war homogen.

Die Formel Ni_2Mg verlangt 82.8 % Ni.

Die Kurve der primären Krystallisation konnte nicht zur Bestimmung der Formel der Verbindung benutzt werden, da die Temperatur des Beginnes der Krystallisation in den Schmelzen mit 75, 80 und 83 % Ni konstant bei 1145° gefunden wurde. Da also hier ein Maximum nicht auftritt, sondern die Kurve des Beginnes der Krystallisation scheinbar ein horizontales Stück besitzt, so wäre es möglich, dafs hier, ebenso wie beim Ni_3Sn_2, sich die Verbindung

Ni_2Mg aus zwei flüssigen Schichten bildet. Doch da es hier nicht möglich war, nach dem Zusammenschmelzen längere Zeit zu warten, bis eine Trennung der beiden flüssigen Schichten sich vollzog, da

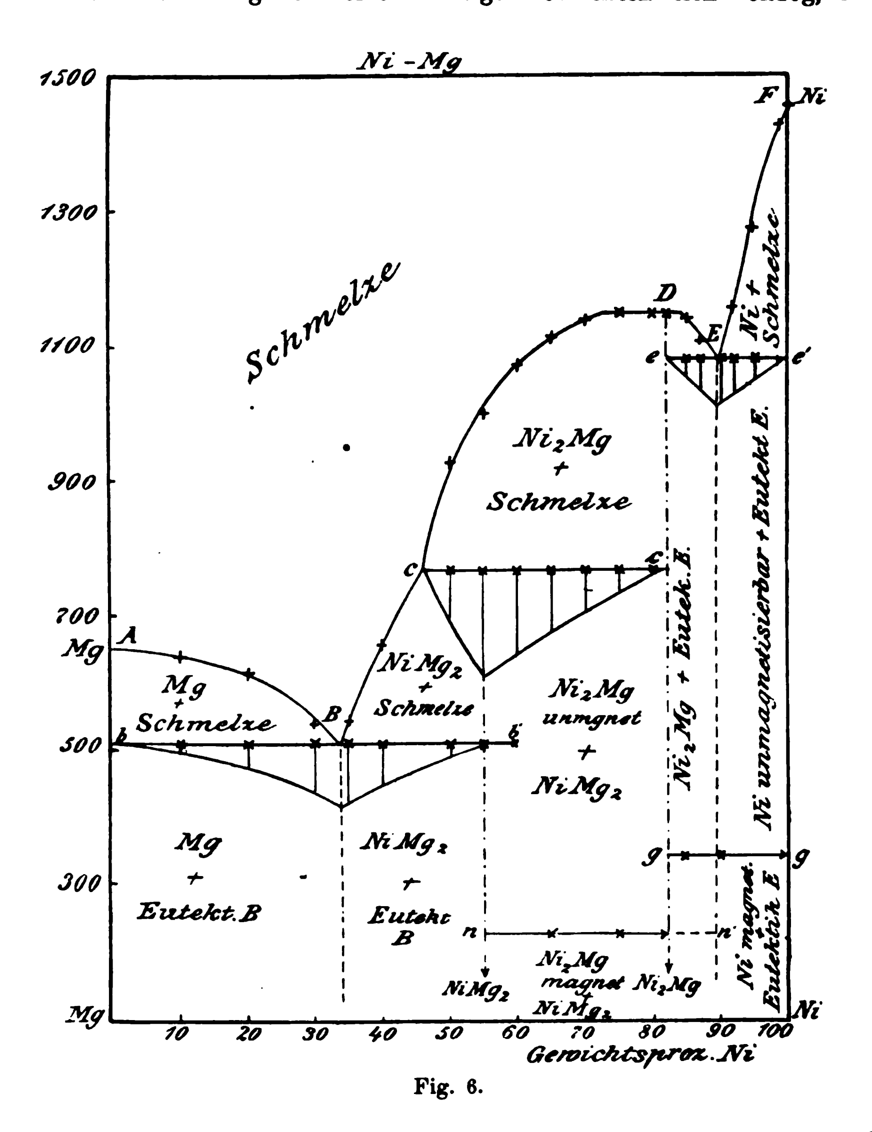


Fig. 6.

sonst das Schmelzrohr perforiert und die Lösung ausgelaufen und verbrannt wäre, so kann diese Frage nicht mit Sicherheit entschieden werden. Bei 768° reagiert die Verbindung Ni_2Mg mit der Schmelze C unter Bildung einer zweiten Verbindung, der wahrscheinlich die

Formel $NiMg_2$ zukommt. Bei Wärmeentziehung würde demnach die Verbindung sich nach folgender Gleichung bilden:

$$NiMg_2 \rightleftarrows Ni_2Mg + \text{Schmelze } C.$$

Auf der Horizontalen *Cc* wurde ein deutlich ausgesprochenes Maximum der Zeitdauer bei 55 % Ni gefunden. Für die Formel $NiMg_2$ berechnen sich 54.65 % Ni. Doch treten bei Bildung dieser Verbindung Umhüllungserscheinungen auf und daher wurden auf der Horizontalen *bb'* noch Haltepunkte bis zu 65 % Ni gefunden. Infolgedessen ist auch ein Schliff mit 55 % Ni nicht homogen, sondern besteht aus drei Krystallarten: die Verbindung Ni_2Mg, umhüllt von der Verbindung $NiMg_2$ und zwischen dieser noch etwas Eutektikum (Fig. 3 und 4 Tafel VIII). Zweitens spricht für die Formel $NiMg_2$ noch der Umstand, dafs nach Extrapolation aus den eutektischen Zeiten bei 512° der Legierungen mit 35 und 40 % Ni, wo Umhüllungen nicht auftreten können, die Zeitdauer der Krystallisation bei 54,9 % Ni Null wird. Ein Versuch die Legierungen zu exponieren und auf diese Weise die Umhüllungen zu beseitigen, mifsglückte, da die Schmelzröhren durchgefressen wurden und das Magnesium sich zu schnell oxydierte.

Der zweite eutektische Punkt *B* liegt bei 512° und einer Konzentration von 34 % Ni. Durch Extrapolation wurde gefunden, dafs bei dieser Zusammensetzung die Kurven der primären Krystallisation *AB* und *CB* die eutektische Horizontale *bb'* schneiden und dafs die Zeiten der Krystallisation hier ihr Maximum erreichen. Längs der Kurve *AB* scheidet sich primär Mg aus, da die Zeiten auf der Horizontalen *bb'* erst bei reinem Magnesium verschwinden. Die mikroskopische Untersuchung bestätigte vollständig die Resultate der thermischen Analyse.

Zwischen 100 und 89 % Ni war primär ausgeschiedenes Nickel, umgeben vom Eutektikum, zu sehen. Fig. 11 Tafel IX zeigt einen Schliff einer Legierung mit 95 % Ni.

Fig. 10 Tafel IX gibt das Photogramm eines Schliffes von 90 % Ni. Hier sieht man deutlich die schöne lamellare Struktur des Eutektikums.

Von 89—83 % Ni sind die primär ausgeschiedenen Krystalle der Verbindung Ni_2Mg von demselben Eutektikum umgeben. Hier sind die Krystalle der Verbindung vom Ätzmittel stärker angegriffen als das Eutektikum (Fig. 9 Tafel IX mit 85 % Ni).

Die Verbindung Ni_2Mg krystallisiert in dünnen blätterförmigen

Krystallen, die sich leicht spalten lassen und mit bloſsem Au
sehen sind. Die frische Schliffläche hat eine rötliche Farb
läuft an der Luft schnell an. Fig. 8 Tafel IX gibt das Photog
eines Schliffes von 83 % Ni.

Zwischen 83 und 55 % Ni sind deutlich zwei Krystallart
sehen: die Verbindung Ni_2Mg, die meiſstenteils aus groſsen Bl
besteht, die von der Verbindung $NiMg_2$ umgeben sind. Die
bindung $NiMg_2$ ist stärker geätzt und erscheint daher dunkl
die Krystalle von Ni_2Mg (Fig. 7 Tafel IX mit 70 % Ni).

Auf Fig. 5 und 6 Tafel VIII mit 65 und 60 % Ni sind
diesen beiden Krystallarten noch Spuren vom magnesiumr
Eutektikum zu sehen, das vom Ätzmittel ganz ausgefressen is
daher auf dem Photogramm schwarz aussieht.

Wie schon erwähnt, konnte keine homogene Legierung, d
der Verbindung $NiMg_2$ bestand, erhalten werden. Fig. 3
Tafel VIII zeigen ein und denselben Schliff bei verschieden
Vergröſserung. Man sieht die langen Nadeln der Verbindung N
umgeben von den dunkler geätzten Krystallen der Verbindung N
zwischen denen man noch Eutektikum findet.

Fig. 2 auf Tafel VIII gibt das Photogramm eines Schliffe
35 % Ni, man sieht hier die primär ausgeschiedenen $NiMg_2$-Kry
vom gut ausgebildeten, lamellaren Eutektikum *B* umgeben.

Von 35 % Ni an bis zum Magnesium sieht man reines M
vom Ätzmittel stark angegriffen ist, umgeben vom Eutektik
(Fig. 1 Taf. VIII). Hier ist die Struktur des letzteren weniger de
zu erkennen, da nur schwach geätzt werden durfte, um d
nicht vollständig zu zerstören.

Auf eine empfindliche Magnetnadel wirkten die Legierunge
100—55 % Ni ein. Von reinem Nickel an nimmt der Magne

Tabelle 12.

Die magnetische Umwandlung der Ni-Mg-Legierungen.

Gehalt an Ni in Gewichtsprozenten	Verlust der Magnet. beim Erhitzen in °	Wiederkehr der M beim Abkühlen i
100	355	340
90	350	345
85	355	335
82	235	230
75	235	235
65	230	235

beständig ab. Die Bestimmung der Temperatur der magnetischen Umwandlung ergab, dafs die Umwandlungstemperatur des Ni durch Mg-Zusatz bis zu 83 % Ni nicht geändert wird, was zu erwarten war, da die Konglomerate von 100—83 % aus Nickelkrystallen und der Verbindung Ni_2Mg bestehen.

Von 83—55 % Ni wurde die magnetische Umwandlungstemperatur bei 235° gefunden. Bei dieser Temperatur wandeln sich die magnetisierbaren Krystalle der Verbindung Ni_2Mg in unmagnetisierbare um.

Die Legierungen des Nickels mit Zink.

Über die Legierungen des Nickels mit Zink waren mir bei Beginn meiner Arbeit aufser einer älteren Arbeit von SEEBECK[1] in den Poggendorfer Annalen, nur noch eine Arbeit von HEYCKOK und NEVILLE[2] bekannt. Die letzteren fanden, dafs der Schmelzpunkt des Zinks durch geringen Nickelzusatz um ein Geringes erniedrigt wird.

Gearbeitet wurde in Porzellanröhren über dem Gebläse. Um die Metalle vor Oxydation zu schützen, wurde ein Wasserstoffstrom über die geschmolzenen Legierungen geleitet. In der Hoffnung ein leichteres Zusammenschmelzen der Metalle zu erzielen, benutzte ich nicht, wie bei den vorherigen Legierungen, Nickeldraht, sondern Nickel in Pulverform. Aus den Resultaten dieser Untersuchung glaubte ich auf eine Verbindung von der Formel $NiZn_6$ schliefsen zu sollen. Da sich jedoch Nickelpulver nur sehr langsam im flüssigen Zink löste, konnte ich nur Legierungen bis zu 17 % Ni herstellen.

Nach Beendigung der Arbeit erfuhr ich, dafs die Ni-Zn-Legierungen gleichzeitig von Herrn V. TAFEL untersucht waren, und dafs Herr TAFEL eine Verbindung $NiZn_3$, welche mit Zn bis zu 12.5 % Ni eine Reihe von Mischkrystallen bildet, nachgewiesen hatte. Um die Differenz zwischen meinen Resultaten und denen von Herrn V. TAFEL aufzuklären, stellte ich Legierungen mit 17 und 21 % Ni her, indem ich zu ihrer Herstellung Nickeldraht verwandte. Hierbei ergab sich, dafs das kompakte Nickel sich erheblich schneller im flüssigen Zink löste als das Nickelpulver von MERCK, die so erhaltenen Legierungen waren vollständig homogen und die Lösung des Nickels ging besonders dann gut vonstatten, wenn ich dasselbe

---

[1] *Pogg. Ann.* 10 (1827), 203.
[2] *Journ. Chem. Soc.* 71 (1897), 383.

in kleinen Portionen in das flüssige Zink eintrug. In dem auf Weise von mir untersuchten Konzentrationsgebiet von 0—21⁰ stimmen meine Resultate mit denen von Herrn V. TAFEL in Hauptsache überein.

In Tabelle 13 sind die Resultate der thermischen Untersuc zusammengestellt und im Teildiagramm Fig. 7 eingezeichnet.

Tabelle 13.

Gewichtsprozente Ni	Zn	Temperatur des Knickes in ⁰	Haltepunkt Temp. in ⁰	Zeitd in S
—	100	419		
0.5	99.5		418	22
2	98	582	419	18
5	95	670	419	13
7.5	92.5	726	419	11
11	89	767	419	5
13	87	815	418	3
15	85	830		
17	83	833 Wendepunkt 745		
21	79	857 Wendepunkt 830		

Längs der Kurve AB beginnt die Krystallisation einer] von Mischkrystallen, welche als Lösungen von Zink in der Verbin

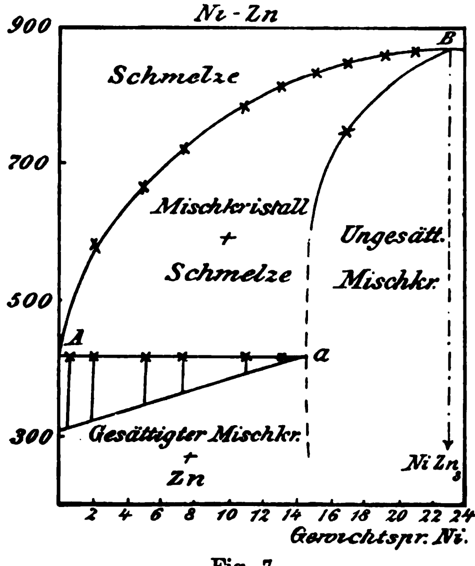


Fig. 7.

$NiZn_3$ aufzufassen Zwischen 0 und 14.5' erstarrt die Schmelz kundär bei 419⁰, be Schmelztemperatur Zinks. Eine Erniedri des Zinkschmelzpu konnte mit dem vor benutzten Galvanor nicht gefunden we Durch Extrapolation v gefunden, dafs bei 1⁴ Ni die Haltezeiten au Horizontalen $A\ a$ werden. Zwischen und 23⁰/₀ Ni wurde den Abkühlungskurve

ein Knick mit deutlich ausgesprochenem Intervall gefunden, man hat es demnach mit einer Bildung von Mischkrystallen von $NiZn_3$ mit Zn zu tun, der gesättigte Mischkrystall liegt bei ca. 14.5 % Ni.

Die mikrographische Untersuchung bestätigte die Resultate der thermischen Analyse. Von 23—14.5 % Ni waren die Legierungen ganz homogen und bei vorsichtigem Ätzen mit HCl-Dämpfen sah man feine Grenzlinien der Krystalle. Von 14.5—0 % Ni waren die primär ausgeschiedenen Mischkrystalle umgeben von fast reinem Zn, doch waren Spuren eutektischer Struktur zu erkennen, was für die von HEYCKOK und NEVILLE und die von Herrn V. TAFEL[1] gefundene Schmelzpunkterniedrigung des Zn spricht.

Eine Differenz in den Resultaten von Herrn TAFEL und mir besteht daher nur bei der Bestimmung der Konzentration des gesättigten Mischkrystalles. Während Herr TAFEL den gesättigten Mischkrystall bei 12.5 % Ni angibt, fand ich noch bei 13 % Ni einen deutlichen Haltepunkt auf der Abküklungskurve und dementsprechend auf der Schliffläche der Legierung noch Eutektikum. Durch Extrapolation aus den Zeiten bei 419° finde ich den gesättigten Mischkrystall bei 14.5 % Ni, doch waren möglicherweise meine Schmelzen mit 11 und 13 % Ni nicht oxydfrei.

Bei Zimmertemperatur waren alle von mir untersuchten Ni-Zn-Legierungen unmagnetisierbar.

Die Legierungen des Nickels mit Cadmium.

Zum Schlufs untersuchte ich die Legierungen des Nickels mit Cadmium, doch mufste ich mich auch hier mit der Untersuchung nur eines kleinen Konzentrationsgebietes von 0—15 % Ni begnügen, da die Verluste an Cadmium durch Sieden schon bei 20 % Ni sehr grofs sind.

Angaben über Ni-Cd-Legierungen sind mir nicht bekannt.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie auch bei den Ni-Zn-Legierungen. Die Resultate der thermischen Untersuchung sind in Tabelle 14 zusammengefafst und in Fig. 8 eingezeichnet.

Durch diese Untersuchung ist die Bildung einer Verbindung von der Formel $NiCd_4$ wahrscheinlich gemacht.

Auf der Horizontalen CB scheidet sich eine Krystallart x primär aus, welche bei 501° mit der Schmelze unter Bildung der Verbindung $NiCd_4$ reagiert. Die Zeitdauer der Reaktion konnte nicht für die Bestimmung der Verbindung benutzt werden, da sie zu

[1] *Metallurgie* 4 (1907), 781.

Tabelle 14.

Gewichtsprozente Ni	Cd	Temp. d. Beginns d. Krystallis. in °	Haltepunkt I Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Haltepunkt II Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Haltepunkt Temp. in °	Zei in S
—	100	321	Zeitd. 260″					
5	95	462	321	160				
10	90	502	322	60				
13	87				501	65	404	1(
15	85	641	641		502	60	405	3(

unregelmäſsig mit der Konzentration sich änderte. Dagegen v schwinden die Haltezeiten bei 321° bei einer Konzentration 12% Ni und eine Legierung dieser Zusammensetzung best aus nur einer Krystallart. Für Formel $NiCd_4$ berechnen s 11.53% Ni.

Fig. 8.

Bei 404° tritt im festen Zusta eine Reaktion auf, deren Wär effekt auf den Abkühlungskur deutlich zu bemerken ist. D Reaktion ist mit einer starken lumvergröſserung verbunden, da dieser Temperatur die Schmelzröh regelmäſsig gesprengt wurden.

Längs der Kurve *BA* sche sich die Verbindung $NiCd_4$ pri aus der Schmelze aus. Bei 3 krystallisiert reines Cd, das seiner Schmelztemperatur kein Ni l

Auf den Schliffflächen der gierungen mit 5 und 10% Ni s zwei Krystallarten zu sehen, primär ausgeschiedenes $NiCd_4$, geben von Cd. Eine Legierung mit 12.03% Ni ist homogen. Legierungen mit 13 und 15% Ni bestanden wieder aus z Krystallarten, von denen die eine sich beim Ätzen mit HCl-Dämp wie die Verbindung $NiCd_4$ verhielt.

Wie die Ni-Zn-Legierungen, so waren auch die Ni-Cd-Le rungen bis zu 15% Ni bei Zimmertemperatur unmagnetisierbar

In folgender Tabelle (15) sind die Hauptresultate der Ar zusammengestellt:

Tabelle 15.

Die Legierungen	Mischbarkeit im flüssigen Zustande	Mischbarkeit im festen Zustande	Verbindungen
Ni—Sn	Mischungslücke zwischen 26—45 % Ni, 3.5—18 % Ni	von 100—85 % Ni	$Ni_3Sn_2Ni_3SnNi_4Sn$
Ni—Pb	Mischungslücke zwischen 16—72 % Ni	von 100—98 % Ni	keine
Ni—Tl	Mischungslücke zwischen 0—90 % Ni	von 100—97 % Ni	keine
Ni—Bi	vollständige	v. 100—99.5 % Ni	$NiBiNiBi_3$
Ni—Cr	vollständige	v. 100—42.5 % Ni von 42—0 % Ni	keine
Ni—Mg	vollständige	keine	Ni_2Mg, $NiMg_2$
Ni—Zn	vollständige bis zu 27 % Ni	von 14.5—23 % Ni	$NiZn_3$
Ni—Cd	vollständige bis zu 15 % Cd	keine bis zu 15 % Cd	$NiCd_4$

Zum Schluſs sei es mir gestattet Herrn Professor Dr. G. TAMMANN für seine Anregung zu dieser Arbeit, wie auch für seinen mir freundlichst gewährten Rat und Beistand aufrichtigst zu danken.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen 9. November 1907.

Beiträge zur Kenntnis der Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Ammoniak oder Amine auf Mercurisalze entstehen.[1]

Von

D. Strömholm.

Unter den ziemlich zahlreichen Gruppen von anorganischen Verbindungen, wo eine systematische Revisionsarbeit vonnöten zu sein scheint, ist obige eine unter den mehr auffallenden. Wenn man die langen Listen der Handbücher auf verschiedenen, meist amorphen Verbindungen untersucht, welche aus einer einzigen Kombination, wie z. B. Ammoniak-Quecksilberchlorid oder Ammoniak-Quecksilbernitrat erhalten sind, bekommt man den Eindruck, dafs eine planmäfsige Untersuchung die Chemie dieser Stoffe erheblich vereinfachen würde. Die grofse Menge verschiedenartiger Formeln zeigt ebenso, dafs eine von rationellen Prinzipien heraus vorgenommene Systematisierungsarbeit vonnöten ist.

Die Körper, welche aus Ammoniak und Mercurisalzen HgAc entstehen, können am besten in zwei Gruppen zergliedert werden, nämlich teils Körper wo Hg : Ac = 1 : 2, teils Körper wo Hg : Ac > 1 : 2. So z. B. gehören von den Chlorverbindungen das sogen. schmelzbare Präzipitat $(NH_3)_2HgCl_2$ zu jener Gruppe, das unschmelzbare Präzipitat NH_2HgCl und das Chlorid von Millons Basis $NHg_2Cl + H_2$ zu dieser Gruppe. Eine andere, mehr aus praktischen als theoretischen Rücksichten befriedigende Einteilung wäre in Körper mit N : Ac = 1 : 1 und mit N : Ac < 1 : 1 (Körper mit N : Ac > 1 : 1 kaum bekannt).

Die zur ersteren Gruppe (Hg : Ac = 1 : 2) gehörenden Körper glaube ich nun unzweifelhaft als ammoniakalische Verbindungen

[1] Schon zum gröfsten Teil schwedisch im Archiv för Kemi, Mineral. och Geologi, Bd. 2, Nr. 23 (1906), publiziert.

aufzufassen zu sein. In der Literatur ist nun aufser dieser Auffassung, welche natürlich betreffend der Ausführung im einzelnen von den verschiedenen Theorien über ammoniakalische Verbindungen im allgemeinen abhängig gewesen, noch eine zweite zum Ausdruck gekommen, indem man alle diese Ammoniakderivate unter ein einziges Schema zusammenzufassen gesucht. Der letzte und am meisten bekannte Versuch in dieser Richtung rührt von RAMMELSBERG[1] her, dessen Auffassungsweise seither von PESCI[2] so konsequent als nur möglich über das ganze Gebiet durchgeführt worden ist. Unter den in fester Form existenzfähigen Körpern mit Hg : Ac = 1 : 2 sind die Diaminverbindungen bei weitem die wichtigsten; sie geben bei Behandlung mit Wasser NH_4Ac ab und gehen in Verbindung von der zweiten Typengruppe über, zuletzt in Salze von MILLONs Basis, welche RAMMELSBERG und PESCI N^vHg_2Ac schreiben; diese Reaktion ist reversibel. Sie legen nun diese letzterwähnte Verbindung für den ganzen Systematisierungsversuch zugrunde und fassen alle anderen Typen als Doppelsalze von dieser Grundsubstanz mit NH_4Ac auf, z. B. die Diaminverbindungen als $NHg_2Ac + 3NH_4Ac$. Als Beweis werden einige Reaktionen angeführt, nämlich die oben angeführte reversible Reaktion mit Ammoniumsalzen und andere welche in direktem Zusammenhang mit dieser Reaktion stehen; dafs nämlich das schmelzbare Präcipitat $(NH_3)_2HgCl_2$ bei Behandlung mit Kalilauge $^3/_4$ von seinem Stickstoff als Ammoniak abgibt, das unschmelzbare Präcipitat NH_2HgCl in derselben Weise die Hälfte, während in beiden Fällen das Chlorid von MILLONs Basis zurückbleibt; weiter, dafs sämtliche hierhergehörende Verbindungen, wenn sie mit einer Lösung von Chlorammonium oder einem anderen Ammoniumsalze versetzt werden und über Schwefelsäure dargestellt werden, an diese eine bestimmte Menge Ammoniak abgeben. Dieses beruht natürlich darauf, dafs die immer entstehende Diaminverbindung in Lösung weitgehend dissoziiert ist, aber PESCI glaubt jedoch, dafs man durch Bestimmung der abgegebenen Menge Ammoniak entscheiden kann, welch grofser Teil des gesamten Stickstoffgehaltes ursprünglich in der Grundkomplexe NHg_2Ac gebunden war. Diese Auffassung hat so viel Aufmerksamkeit gewonnen, dafs sie in DAMMERs bekanntem Handbuche der ganzen Darstellung zugrunde gelegt ist. HOFMAN und MARBURG[3] haben schon die Beweiskraft

[1] *Journ. prakt. Chem.* **38**, 558.
[2] *Gazz.* **19**, 509; **20**, 485 u. a.
[3] *Ann.* **305**, 191.

einiger dieser Reaktionen bestritten, aber Pesci[1] hat seine Auffassu
aufrecht gehalten. — Meinetwegen kann ich nur sagen, daſs i
die sämtlichen angeführten Gründe völlig wertlos für die Beurteilu
der Formel finde. Es ist nämlich sowohl aus der zuletzt angeführt
Reaktion wie aus anderen Gründen sicher, daſs diese Körper
Lösung weitgehend dissoziiert sind; es können in der Lösung nebe
einander eine Menge Systeme, welche miteinander im Gleichgewic
sind, vorkommen; man kann dann nicht aus dem Umstand, da
zwei verschiedene feste Substanzen gleichzeitig mit einer ähnlich
Mischung im Gleichgewicht stehen, den Schluſs ziehen, daſs ih
Formeln in irgendeinem einfachen, aus der Zusammensetzung d
Flüssigkeit leicht zu entnehmenden Zusammenhang miteinander
stellen seien. Ein ähnlicher Satz gilt mehr oder weniger für nic
dissoziierte Körper, für organische Stoffe, ebenso für mehr beständi
ammoniakalische Verbindungen, aber nicht für ähnliche Stoffe w
die hier vorliegenden. Wie unsicher ähnliche Schlüsse sind,
leicht zu zeigen: einerseits besteht in Anwesenheit von Wasser d
Gleichgewicht $(NH_3)_2HgCl_2 \rightleftarrows NH_2HgCl + NH_4Cl$, andererseits b
stehen in trockenem Zustande Gleichgewichte von dem Typ
$(NH_3)_2HgCl_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 + HgCl_2$. Wenn man aus diesen Relation
Schlüsse über die Formel ziehen wollte, würde man in den zw
Fällen völlig verschiedene Resultate bekommen; aber ähnlic
Schlüsse sind als unbefugt abzuweisen. Von den Formeln, welc
man für ähnliche Körper aufstellt, muſs man nicht so viel verlang
wie von den Formeln für organische Körper. Die Hauptforderu
ist nur, daſs das benutzte Schema so ungezwungen und geschmeid
als möglich alle gekannten Verbindungen der Gruppe aufzunehm
vermag; natürlich ist, daſs wenn man durch Untersuchungen auf d
Lösungen irgendeine Kenntnis über die der existierenden Molek
arten bekommen kann, auch hierauf Rücksicht zu nehmen ist. —
Aus mehreren Gründen müssen nun die Rammelsberg-Pescisch
Formeln als unangemessen und geradezu unmöglich angeseh
werden. Die komplizierten und unerquicklichen Formeln, welc
Pesci und seine Schüler sowie Ray oft konstruieren müssen, u
sein Schema durchzuführen, machen keinen günstigen Eindruck. —
Das Schema zerbricht weiter völlig die Analogien, welche zwisch
den Ammoniakderivaten und den Aminderivaten bestehen, was sch
Hofman und Marburg als den bündigsten Teil ihrer Kritik sch

[1] *Gazz.* 30, 1. 130.

hervorgehoben. So sind von den drei Basen Ammoniak, Benzylamin und Pyridin Verbindungen mit Quecksilberchlorid bekannt, welche auf 1 $HgCl_2$ 2 Mol. der Base enthalten. Diese Verbindungen, welchen am meisten ungezwungen ganz gleichartige Formeln zuerteilt werden, schreibt uns PESCI so: $NHg_2Cl + 3NH_4Cl$; $C_6H_5CH_2NHHgCl + C_6H_5CH_2NH_3Cl$; $(C_5H_5N)_2HgCl_2$. — Weiter erheischen die RAMMELSBERG-PESCIschen Formeln dringend, dafs diese Doppelsalze von Ammonium von Doppelsalzen von Metallen, wie z. B. Kalium, entsprochen werden; ähnliche sind jedoch nicht in der Literatur erwähnt und, wie ich weiter unten zeigen werde, existieren auch nicht. Zuletzt und als am meisten beweisend mag angeführt werden, dafs, wie unten gezeigt werden wird, es angenommen werden mufs, dafs in den Lösungen dieser Körper (in ammoniumsalzhaltigem Wasser) wirkliche ammoniakalische Verbindungen bestehen; natürlich kann man dann mit gutem Recht annehmen, dafs ein ähnlicher fester Körper wie $(NH_3)_2HgAc_2$ als eine ammoniakalische Verbindung aufzufassen sei.

Betreffend der zweiten Gruppe hierhergehörender Körper (Hg : Ac > 1 : 2) ist es schwieriger, sichere Formeln anzugeben. — Diese Schwierigkeit ist jedoch bei den wasserfreien Körpern weniger fühlbar. Von ähnlichen Substanzen habe ich bei den Ammoniakderivaten nur Repräsentanten für zwei Typen 1. NHg_2Ac und 2. NH_2HgAc gefunden; Körper mit dem Verhältnis Hg : Ac gröfser als in 1, ebenso wie Zwischenglieder zwischen 1 und 2, scheinen nicht zu existieren. Betreffend Zwischenglieder zwischen 2 und dem Diamintypus dürften solche bei der Chloridreihe nicht existieren; bei der Nitratreihe, wo die Untersuchung weniger beweisend ist, habe ich wenigstens keine bekommen. Von den Derivaten von primären Aminen habe ich auch Repräsentanten für zwei Typen bekommen, 1. $(RN)_2Hg_3Ac_2$ und 2. RNHHgAc. Für die Formulierung der Ammoniakderivate gibt es, wenn wir von der RAMMELSBERG-PESCIschen absehen, in der Literatur zwei Vorschläge: sie werden aufgefafst entweder als Derivate von einem Ammoniumsalze, so dafs zwei oder vier Wasserstoffatome durch einen bzw. zwei Quecksilberatome ersetzt worden sind oder als Derivate von Ammoniak, so dafs Wasserstoff von dem einwertigen Radikal HgAc oder von dem zweiwertigen Atom Hg ersetzt ist. Im allgemeinen hat man NH_2HgAc als ein Ammoniakderivat, NHg_2Ac als ein Ammoniumderivat aufgefafst. In der Tat entsprechen beide Formeln gleich gut seinem Zweck, beide Schemata umfassen gleich gut das Gebiet. Nun hat

wohl die Ammoniumformel für quecksilberchloridreiche Stoffe eine etwas gröfsere Kapazität; so z. B. könnte man aus $(RN)_2Hg_3Cl_2$ bei Addition von $HgCl_2$ nach der Ammoniakformel höchstens ein Körper $RN = (HgCl)_2$, nach der Ammoniumformel auch ein Körper $RN{<}{Cl \atop (HgCl)_3}$ erwarten; in der Tat habe ich nun bei Äthylamin einen Körper, welcher letzterer Formel entspricht, bekommen, aber dies kann keine Entscheidung herbeiführen, denn er wird ebensogut als Additionsderivat, z. B. $RN = (HgCl)_2 + HgCl_2$, geschrieben. Unter solchen Umständen sind irgendwelche bindenden Gründe für diese oder jene Auffassung gar nicht zu finden; es ist angesehen worden, dafs der Umstand, dafs Millons Basis, mit den Lösungen von Alkalisalzen geschüttelt, nach Gerresheim[1] den negativen Radikal aufnimmt, so dafs reines Alkalihydrat zurückbleibt, dafür spreche, dafs Millons Basis eine so starke sei, dafs die Ammoniumformel vorzuziehen wäre. In der Tat ist es deutlich, dafs der angeführte Grund wohl nicht aller Beweiskraft entbehrt, aber jedoch gar nicht entscheidend ist. Wenn ich also keine entscheidenden Gründe finden kann, finde ich es jedoch völlig unzweckmäfsig, ein Schema für den einen, ein anderes für den anderen Körper zu benutzen; ich ziehe im folgenden die Ammoniakformel vor, welche mehr gleichartig mit auf anderen Gebieten benutzten Formeln zu sein scheint, während dagegen metallsubstituierte Ammoniumsalze nicht sicher bekannt sind.

Gröfsere Schwierigkeiten begegnet man bei den zu dieser Gruppe gehörenden Körpern, welche Wasser enthalten. Hier ist eine ganze Menge verschiedenartiger Schemata möglich und diese Möglichkeiten sind in der Literatur recht gewissenhaft ausgenutzt. Eine ähnliche Verbindung wie $NHg_2Cl + H_2O$ kann man schreiben teils wie ich es eben getan habe, als ein Wasseradditionsprodukt von NHg_2Cl, teils so, dafs das Wasser in die Formel eingezogen wird, entweder $N{\begin{smallmatrix} / H \\ -HgOH \\ \backslash HgCl \end{smallmatrix}}$, oder als ein HgO-Additionsderivat von NH_2HgCl, z. B. $N{<}{H_2 \atop HgO \cdot Hg \cdot Cl}$, oder $NH_2Hg(HgO)Cl$, oder wie man sonst den Körper als ein basisches Salz formulieren will; diese Formeln können natürlich leicht in das Ammoniumsalzschema eingefügt werden. Wenn die Substanz noch $^1/_2$ Mol. Wasser enthielte

[1] *Ann.* **195**, 373.

könnte sie auch als ein basisches Salz des Diaminchlorids, also $(NH_3)_2HgCl_2\,3\,HgO$, geschrieben werden. Wasserfrei sind nun von den von mir untersuchten Verbindungen das Amidchlorid und (entgegen Literaturangaben) das Amidnitrat, ebenso die Derivate von Aminen. Es sind also nur die Verbindungen von dem Typus NHg_2Ac, für welche die Frage von Gewicht ist; einige sind wasserfrei, wie Jodid (nach François)[1] und Nitrat, aber sehr viele sind wasserhaltig und halten oft das Wasser stark gebunden; in der Literatur werden diese („Salze von Millons Basis") oft von jenen prinzipiell geschieden; noch der jüngste Systematiker auf diesem Gebiete, Franklin,[2] scheidet die wasserhaltigen und wasserfreien Verbindungen voneinander. Für eine solche prinzipielle Unterscheidung habe ich jedoch keinen dringenden Grund gefunden. Nur ein solcher scheint mir gut denkbar, dafs nämlich die Formel mit Krystallwasser nicht alle gekannten Verbindungen aufnehmen kann; in der Tat haben alle anderen Formeln gröfsere Kapazität, so dafs man erwarten könnte, dafs noch die Salze von Millons Basis unter weiterer Abspaltung von NH_4Ac weitere zu dieser Klasse gehörende Körper geben könnten, dafs von primären Aminen Derivate von dem Typus der Millonschen Salze existieren könnten u. s. f. Nun sind die in der Literatur angebenen Trimerkur-Ammoniumverbindungen sicherlich zu streichen; betreffend der Derivate von primären Aminen habe ich, da in der Literatur ein Äthylaminderivat vom Typus der Millonschen Salze beschrieben war, eingehend die Äthylaminquecksilberchloridderivate untersucht und gefunden, dafs kein Derivat mit dem Verhältnis $Hg:Cl > 3:2$ existiert, was auch für andere von mir untersuchten primären Amine gilt. Also ist einerseits die Formel mit Krystallwasser diejenige, welche die kleinste Kapazität besitzt, andererseits hat man in manchen Fällen Verbindungen dargestellt, welche gerade bei der Grenze dieser Kapazität liegen, aber noch nie eine, welche diese Grenze überschreitet; so lange dies das letzte Wort der Untersuchung ist, finde ich es am besten, gerade diese Formel anzunehmen, und ich sondere deshalb im folgenden die wasserhaltigen Verbindungen nicht von den wasserfreien. Wir bekommen folgende Tabelle, welche alle hierhergehörenden völlig sicheren Verbindungen aufnimmt.

A. $Hg:Ac = 1:2$. Ammoniakalische Verbindungen.

B. $Hg:Ac > 1:2$.

[1] *Compt. rend.* **130**, 572.

[2] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 35.

α. N : Ac = 1 : 1.

Von Ammoniak 1. $N \begin{cases} H \\ H \\ HgAc \end{cases}$, 2. $N \begin{cases} Hg \\ HgAc \end{cases}$ (oft krystallwasserhaltig)

Von primären Aminen 1. $N \begin{cases} R \\ H \\ HgAc \end{cases}$, 2. $N \begin{cases} R \\ Hg - \overset{R}{\underset{HgAc}{N}} \\ HgAc \end{cases}$.

β. N : Ac < 1 : 1. Einheitliche Formeln für diese Körper könnten so geschrieben werden, dafs mehr als ein Wasserstoffatom durch das Radikal HgAc ersetzt werde und in der Tat könnte, wie schon oben angedeutet, beim Benutzen von der Ammoniumformel sogar sämtliche bekannte Vertreter dieser Gruppe unter solche Formeln gebracht werden. Jedenfalls ist die Kenntnis von diesen Körpern noch nicht sehr bündig, und ich ziehe es daher vor, sie als Additionsderivate von $HgAc_2$ zu Körpern von den Typen B*α* zu schreiben.

Von den Typen B*α* ist der Typus 2 für Derivate von primären Aminen neu, dagegen findet man in der Literatur Angaben über Ammoniakderivate von einem analogen Typus, welche ich jedoch noch nicht habe bestätigen können.

Die experimentelle Untersuchung zerfällt in vier Teile; 1. Die Kombination NH_3—$HgCl_2$, 2. die Kombination primärer Amin—$HgCl_2$, wo jedoch nur Körper von den Typen B untersucht sind, am eingehendsten bei Äthylamin, 3. die Kombination NH_3—$Hg(NO_3)_2$ und 4. Pyridin-Quecksilbersalz, wo nur einige Löslichkeitsbestimmungen gemacht sind.

Die Kombination NH_3—$HgCl_2$.

Das Prinzip der Untersuchung war im allgemeinen, dafs zu einer reinen Verbindung wachsende Mengen Wasser gesetzt wurden und jedesmal die entstandene Konzentration von NH_4Cl bei Gleichgewicht bestimmt. So lange diese sich konstant hält, liegen natürlich zwei Verbindungen auf dem Boden, wenn sie nach dem Mafse der Verdünnung sinkt, liegt eine homogene Verbindung vor.

Für den ersten Teil der Versuchsreihe, die Zersetzung des Diaminchlorids $(NH_3)_2HgCl_2$ wurde jedoch das Programm bedeutend geändert. Es gibt nämlich in der Literatur eine ähnliche systematische Untersuchung veröffentlicht, nämlich über die Jodverbindungen von François,[1] welcher gezeigt hat, dafs $(NH_3)_2HgJ_2$ direkt in NHg_2J

[1] *Compt. rend.* **130**, 335 (und 1024).

übergeht; jedoch hat er auch ein metastabiles Salz NH_2HgJ beobachtet. Diese Reihe kann jedoch nicht mit Wasser ausgeführt werden, weil dann HgJ_2 ausfallen würde, sondern mit Ammoniaklösung, und er hat nun gleichzeitig die Zusammensetzung der Lösung bei verschiedenen Gehalten an Ammoniak bestimmt. Er fand dann, daſs sowohl der Hg-Gehalt wie der NH_4J-Gehalt der Lösung enorm anstieg als der NH_3-Gehalt vergröſsert wurde. Eine theoretische Diskussion teilt er nicht mit; jedoch ist es klar, daſs die Beobachtung von Interesse ist, da das Ansteigen der Hg-Gehalte wahrscheinlich als ein Beweis für das Vorkommen von höheren ammoniakalischen Verbindungen in der Lösung zu deuten ist, während daſs das Ansteigen der NH_4J-Gehalte theoretisch unerklärt dasteht. Ich glaubte daher, daſs es von Interesse sei, auch bei dem Chlorid Bestimmungen über die Zusammensetzung der über zwei Phasen gesättigten Lösung bei wechselndem NH_3-Gehalte zu machen.

Ich will zuerst die Methoden erwähnen, welche ich für die Analyse von festen Stoffen oder von Lösungen benutzt habe. In festen Stoffen wurden Hg und N derart bestimmt, daſs die Substanz in Salzsäure gelöst (Lösungen wurden nur mit Salzsäure angesäuert), dann mit H_2S gefällt wurde; HgS wurde gewogen; das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, NH_4Cl wurde gewogen; beim Abdampfen der sauren Lösung kann kein Verlust erlitten werden und sobald festes Salz sich auszuscheiden anfängt, wird die Erhitzung moderiert, so daſs das Wasserbad nur noch gelinde erhitzt ist; unter diesen Umständen wurde niemals ein Verlust an NH_4Cl beobachtet. — Für die Bestimmung von Cl in Lösungen wie in festen Körpern wurde mit Schwefelsäure angesäuert, bzw. in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit H_2S gefällt; das Filtrat von HgS stand einige Zeit, so daſs das meiste H_2S verdunstete, dann wurde reiner $CuSO_4$ in geringem Überschuſs zugefügt, filtriert, aus dem Filtrat wurde AgCl gefällt; in der CuS-Fällung habe ich nur höchst kleine Spuren von Cl gefunden, die Methode kann daher keine Fehler herbeiführen. — Feste Stoffe, welche nicht leicht in Schwefelsäure löslich waren, wurden mit Kalk geglüht.

Ammoniakalische Lösungen im Gleichgewicht mit dem System $(NH_3)_2HgCl_2 - NH_2HgCl$.

Überschüssiges Diaminchlorid wurde während 5 Tage mit der Ammoniaklösung geschüttelt, dann wurde Analyse gemacht. In einigen Fällen wurde dann eine Lösung von NH_4Cl in derselben

Ammoniaklösung von einer ein wenig höheren NH_4Cl-Konzentration als die über die Kombination gesättigte zugesetzt, dann wurde während weiterer 5 Tage geschüttelt; die so bekommenen Werte sind mit *a* nach der Ziffer ausgezeichnet. In der Tabelle steht zuerst die Nummer des Versuches, die die Konzentrationen von NH_3, Hg und Cl in Äquivalentnormalität, so die Konzentration von NH_4Cl, durch Abziehen von C_{Hg} von C_{Cl} bekommen. Die Bedeutung der übrigen Kolumnen wird später erwähnt. — Die Temperatur 17.5°.

Nr.	C_{NH_3}	C_{Hg}	C_{Cl}	C_{NH_4Cl}	$C^2_{NH_3}/C_{Hg}$	$\left[1 - \frac{C_{NH_3}}{14.1}\right] \frac{C^2_{NH_3}}{C_{Hg}}$
[1	0	0.00529	0.38687	0.38158]	—	—
2	0.0931	0.00047	0.40556	0.40509	—	—
3	0.19	0.00034	0.41180	0.41146	—	—
4	0.465	0.00108	0.41539	0.41431	200	193
4a	0.465	0.00108	0.43653	0.43545	200	193
5	0.93	0.00280	0.41759	0.41479	309	288
6	1.86	0.00826	0.41550	0.40724	419	356
7	3.697	0.02665	0.40277	0.37612	513	378
7a	3.697	0.02685	0.40316	0.37631	513	378
8	4.604	0.03878	0.39835	0.35957	547	368
9	5.340	0.04712	0.41034	0.36322	605	354
10	6.078	0.05801	0.42021	0.36220	637	356

Ich bemerke zuerst, dafs der Wert 1, für reines Wasser, welcher nicht in derselben Versuchsreihe als die anderen erhalten wurde, vielleicht nicht den anderen völlig vergleichbar ist. — Ich will dann zuerst die Werte für die NH_4Cl-Konzentrationen diskutieren. — Franklin[1] hat für reines Wasser die NH_4Cl-Konzentration von 0.49 norm. bei 25° (nach Privatmitteilung) gefunden, wobei der Temperaturkoeffizient nicht unbedeutend ist. — Wir sehen, dafs die Werte 7 und 7a identisch sind, dagegen 4 bedeutlich niedriger als 4a; also war bei den höheren Ammoniakkonzentrationen das Gleichgewicht nach 5 Tagen erreicht, dagegen nicht bei den niederen, die Zahlen sind in jenen Fällen exakt, in diesen zu niedrig. Wir sehen, dafs die Zahlen nicht völlig konstant sind. Bei den niederen Ammoniakgehalten steigen sie schwach bei steigendem NH_3-Gehalt; ob dies eine theoretische Bedeutung hat, mufs unentschieden bleiben, denn es ist möglich, dafs die Ansteigung nur scheinbar ist und dadurch völlig zu erklären, dafs der Abstand

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29**, 40.

von der wirklichen Gleichgewichtskonzentration gröfser ist, um so niedriger der NH_3-Gehalt zufolge des oben gezeigten Vermögens des Ammoniaks, den Eintritt des Gleichgewichtzustandes zu beschleunigen, so dafs vielleicht die Gleichgewichtskonzentrationen bei niederen NH_3-Gehalten ziemlich gleich sind. Bei höheren NH_3-Gehalten wird ein ausgesprochenes Sinken der NH_4Cl-Konzentrationen bei steigendem NH_3-Gehalt (von 0.425 [Mittel zwischen 4 und 4a] zu etwa 0.36) beobachtet. Die Gleichgewichtsgleichung $(NH_3)_2HgCl_2 \rightleftarrows NH_4Cl + NH_2HgCl$ zeigt, dafs wenn die zwei quecksilberhaltigen Körper auf dem Boden liegen, die Gleichung $C_{NH_4Cl} = K$ gelten mufs. Oder anders geschrieben: Wenn wir die Gleichung $(NH_3)_2HgCl_2 + OH' \rightleftarrows NH_2HgCl + NH_3 + Cl' + H_2O$ einsetzen, gibt diese $C_{OH'} = K C_{NH_3} C_{Cl'}$ oder mit Berücksichtigung von $C_{OH'} = k \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4\cdot}}$ endlich $C_{NH_4\cdot} C_{Cl'} = K$.

Der Ammoniakgehalt kann, so lange dieselben Substanzen auf dem Boden liegen, nur derart auf die Sättigungskonzentrationen einwirken, dafs es die Löslichkeit von NH_4Cl ändert. Die Gleichung $C_{NH_4Cl} = k$ sagt, dafs in den verschiedenen Lösungen NH_4Cl immer mit demselben Partialdruck auftreten mufs, das heifst, dafs die verschiedenen Sättigungskonzentrationen ungefähr denselben Bruchteil der Sättigungskonzentration über reinem NH_4Cl betragen müssen. Ich habe daher die Löslichkeit von NH_4Cl in Wasser und in zwei Ammoniakproben bei 17.5° bestimmt. Analyse ist durch Cl-Bestimmung in einer abgemessenen Probe gemacht; mit C_{NH_3} wird der NH_3-Gehalt der entstandenen Lösung gemeint.

C_{NH_3}	C_{NH_4Cl}
0	5.4346
0.15	5.4200
4.757	5.0816

Ob die Werte, welche für reines Wasser höher als die Literaturangaben sind, absolut völlig richtig sind, habe ich nicht näher untersucht, aber die relative Richtigkeit ist dagegen unzweifelhaft; wir finden ein Sinken von etwa 7 %. Das Sinken des NH_4Cl-Gehaltes von 4—4a zu 8, wo die Erhöhung des NH_3-Gehaltes etwa entsprechend ist, betrug 15 %. Nun ist es ja jedoch das Produkt $C_{NH_4\cdot} \cdot C_{Cl'}$, welches das Gleichgewicht bestimmt, und in 8 gibt es nun vielmehr Chlor als Aminchlorid (jedoch von unbekannter Dissoziation) als in 4. Da nun hinzukommt, dafs eben der Wert 8,

wenn wir die umgebenden Werte betrachten, auffallend niedri und vielleicht nicht fehlerfrei vorkommt, so kann man sagen, dal in den Werten für die NH_4Cl-Konzentrationen kaum etwas theo retisch Abnormes vorliegen dürfte.

Ich gehe dann zur Diskussion der Werte für die Hg-Konzen trationen über. Die Löslichkeit in reinem Wasser ist zwar kleir jedoch vielfach gröfser als in den schwach ammoniakhaltige Lösungen 2 und 3. Dies kann nur in einer Weise gedeutet werden in der Lösung ist das Diaminchlorid weitgehend in NH_3 und $HgCl_2$ bzw. eine niedere Aminverbindung, dissoziiert; wenn die NH_3-Konzen tration vermehrt, mufs die Hg-Konzentration vermindert werder Betreffend die Werte für die Hg-Konzentration in reinem Wasse gilt, dafs ich bei verschiedenen Versuchen sehr wechselnde Wert bekommen, oft viel höher als der in der Tabelle verzeichnete; die ist ja nicht überraschend, da der geringste Verlust an Ammonial durch Verdunsten oder Salzbildung (mit in dem Wasser gelöste CO_2), die Hg-Konzentration sehr bedeutend beeinflussen mufs. — Wir sehen weiter, dafs der Hg-Gehalt bei niedrigen NH_3-Gehalte ein Minimum passiert und dann bei steigenden NH_3-Gehalten konti nuierlich wächst. Dies kann nur auf dem Entstehen von NH_3 Additionsprodukten beruhen, so dafs Gleichgewichtsgleichungen vo folgender Form die Löslichkeit regulieren:

$$m(NH_3)_2HgCl_2 + x\,NH_3 \rightleftarrows (NH_3)_{2m+x}(HgCl_2)_m.$$

Da aus den Werten 2 und 3 zu sehen ist, dafs die Konzen tration von Diaminchlorid in den Lösungen verschwindend klein ist kann man ohne gröfseren Fehler den ganzen Hg-Gehalt als in de Form von höheren Ammoniakverbindungen anwesend annehmen Wenn in obiger Formel $x = 1$ zu setzen wäre, würde der Hg-Gehal dem NH_3-Gehalt proportional ansteigen, aber man sieht ohn weiteres, dafs er schneller ansteigt. Wenn $x = 2$ wäre, würde de Wert $C^2_{NH_3} \mid C_{Hg}$ konstant sein, aber wir sehen aus den Werte der nächst letzten Kolumne der Tabelle, dafs der Hg-Gehalt lang samer als dem Quadrate des NH_3-Gehaltes proportional ansteigt Wenn mehrere verschiedene ammoniakalische Verbindungen ent ständen, würden natürlich die NH_3-reicheren eine um so gröfser Rolle spielen, je höher die NH_3-Konzentration; die Werte der nächs letzten Kolumne würden dann erst ansteigen, und sich entweder einen konstanten Wert nähern (wenn der höchste x-Wert 2 wäre) ode auch ein Maximum passieren und dann sinken; nichts Ähnliches finde

statt. Mit irgendeinem Wert von x zwischen 1 und 2 (welcher übrigens keine theoretische Bedeutung haben würde) bekommt man auch nicht ein Konstant. Die gefundenen Werte scheinen also unerklärlich. Es ist jedoch zu bemerken, dafs die angeführten Regelmäfsigkeiten nur dann gelten würden, wenn die Konzentration von dem Bodenkörper $(NH_3)_2HgCl_2$ bei allen NH_3-Konzentrationen als konstant zu betrachten wäre. Wenn wir dagegen annehmen, dafs diese Konzentration bei steigendem NH_3-Gehalt sinkt, so wäre ($x = 2$, $m = 1$) in der Gleichgewichtsgleichung:

$$C_{(NH_3)_2HgCl_2}\, C^2_{NH_3} = K \times C_{(NH_3)_4HgCl_2},$$

also $C_{(NH_3)_2HgCl_2)}$ nicht als konstant, sondern als konstant $\times \left(1 - \frac{C_{NH_3}}{a}\right)$ zu setzen. Aus den Werten 6 und 10 habe ich für a den Wert 14.1 berechnet; man bekommt so die Werte der letzten Kolumne. Wir sehen, dafs man keine Konstante bekommt, aber dafs die Werte eben einen solchen Gang, Passieren durch ein Maximum, bekommen, welcher, wie ich oben gezeigt, zu erwarten wäre, wenn Ammoniakverbindungen von verschiedenen Typen entstehen. Die enthaltenen Werte sind also theoretisch begreiflich, wenn man annimmt, teils dafs in der Lösung mehrere ammoniakalische Verbindungen von verschiedenen Typen existieren, teils dafs die Sättigungskonzentration der Molekulargattung $(NH_3)_2HgCl_2$ sinkt, als die NH_3-Konzentration steigt. — Ich habe die Werte von François nicht zu berechnen versucht, bemerke nur, dafs das von ihm gefundene Ansteigen des Hg-Gehaltes bei sehr hohen NH_3-Gehalten völlig rapid wird.

Es ist zu bemerken, dafs der Chlorgehalt in der ganzen eben diskutierten Versuchsreihe beinahe konstant ist, so dafs Variation des Cl-Ion-Gehaltes von der Gröfse, dafs sie in diesem Zusammenhang von Belang sein könnten, ausgeschlossen sind. Sonst ist natürlich der Hg-Gehalt mit dem Cl-Gehalt sehr variabel, was auch eine besondere Probe bestätigte; 4.6 norm. Ammoniak mit 2.2 % NH_4Cl versetzt gab eine Lösung mit dem Hg-Gehalt 0.03665; derselbe Ammoniak mit 10 % NH_4Cl gab eine Lösung mit dem Hg-Gehalt 0.0099. Der Rückgang ist bedeutend, jedoch scheinen die entstandenen Polyaminchloride eher binäre als ternäre Elektrolyte zu sein, wiewohl vielleicht auch Komplexbildung eine Rolle spielt. — In der letzten Abteilung werde ich ähnliche Untersuchungen über Pyridin-Quecksilbersalze mitteilen.

Ich gebe hiermit zu meiner hauptsächlichen Aufgabe, die Untersuchung der ausgeschiedenen Substanzen über; ich führe zuerst die berechnete Zusammensetzung der wichtigsten der als feste Phasen aufgefundenen Chlorverbindungen an:

Ber. für:	$(NH_3)_2HgCl_2$	NH_2HgCl	$NHg_2Cl + H_2O$
	Hg 65.61 %	Hg 79.56 %	Hg 85.58 %
	Cl 23.24	Cl 14.09	Cl 7.58
	N 9.18	N 5.56	N 2.99
	H 1.97	H 0.79	H_2O 3.85

Aus der angeführten Tabelle findet man sicher, dafs in allen Fällen dieselben Bodenkörper ausgeschieden waren, und aus nicht angeführten Daten habe ich berechnet, dafs in den verschiedenen Proben der Prozentgehalt umgewandeltes Diaminchlorid sehr verschieden war; so war bei 7a 40 % von der für 1 Mol. NH_4Cl berechneten Menge abgegeben, bei 7 66 %. Ein besonderer Versuch zeigte, dafs, wenn nur 14.5 % des möglichen NH_4Cl-Gehaltes abgegeben war, die Sättigungskonzentration jedoch dieselbe wie in den anderen Fällen war. Zwei Proben, 4 und 8, wurden weiter mit kleinen Mengen der Lösungsflüssigkeit versetzt und geschüttelt, wobei gefunden wurde, dafs die NH_4Cl-Konzentration sich beinahe konstant erhielt, bis dem die ganze für 1 Mol. berechnete Menge NH_4Cl abgegeben war; dann sank sie mit der Verdünnung; die so isolierten reinen Substanzen wurden analysiert.

Substanz aus 8: 0.5587 g gaben 0.5131 g HgS (79.18 % Hg) und 0.1224 g NH_4Cl (5.74 % N).

Substanz aus 4: 0.4898 g gaben 0.4520 g HgS (79.56 % Hg) und 0.1081 g NH_4Cl (5.77 % N).

Es lag also reines Amidchlorid vor; es hatte sich niemals irgendeines der in den Handbüchern verzeichneten KRUGschen Zwischenprodukte zwischen schmelzbarem und unschmelzbarem Präcipitat ausgeschieden und auch ein unten besprochener Versuch zeigt, dafs ähnliche nicht existieren dürften.

Zersetzung von NH_2HgCl durch Wasser.

Von der voluminösen Masse, welche entstand, als eine 3 %ige $HgCl_2$-Lösung mit Ammoniak in geringem Überschusse versetzt wurde (Analyse 78.24 % Hg und 5.79 % N), wurde ein Teil der NH_4Cl-haltigen Mutterlauge abgezogen, reines Wasser zugesetzt und so weiter, bis dem eine Verdünnung erreicht war, bei welcher NH_4C

vom Bodenkörper abgegeben zu werden anfing. Das Gleichgewicht wurde sehr langsam erreicht; als eine Probe 5 Tage rotiert hatte, war die entstandene NH_4Cl-Lösung 0.16 %ig; so wurde eine angemessene Menge einer etwas stärkeren NH_4Cl-Lösung zugesetzt, worauf das Gemisch noch 5 Tage rotierte; die Lösung war dann 0.208 %ig; die Mittelzahl (0.184 % = 0.03440 norm.) durfte ziemlich nahe der Gleichgewichtskonzentration bei Zimmertemperatur für die Reaktion $2\,NH_2HgCl \rightleftarrows NHg_2Cl + NH_4Cl$ entsprechen; für die Zersetzungsversuche konnte jedoch das Eintreten des Gleichgewichts nicht abgewartet werden. Es wurde so verfahren, dafs nach jedem neuen Wasserzusatz die Probe unter häufigem Umschütteln einige Tage stand; es wurde dann in allen Fällen eine ziemlich gleichartige Konzentration von 0.12—0.14 % erreicht, bis dem für 2 Mol. NH_2HgCl 1 Mol. NH_4Cl abgegeben war; dann fing die Konzentration an im Mafse der Verdünnung zu sinken. Die voluminöse Masse von Amidchlorid war dann von einer dünnen Schicht eines rein weifsen Pulvers ersetzt worden; noch nach dem Trocknen könnte nur eine ganz geringe Gelbstichigkeit beobachtet werden. Die Analyse zeigte, dafs das Chlorid von Millons Basis vorlag; jedoch wird dieses in der Literatur im allgemeinen als ein gelbes Pulver beschrieben.

Analyse: 0.3705 g gaben 0.3685 g HgS (85.74 % Hg) und 0.0439 g NH_4Cl (3.10 % N). Die Substanz verlor bei 120° langsam Wasser; da das Gewicht beinahe konstant war, waren 4.20 % abgegeben; das rückständige, nicht hygroskopische, gelbe Pulver war jedoch nicht homogen, denn bei Behandlung mit Salzsäure blieben etwa 12 % eines weifsen Pulvers (HgCl) ungelöst.

NH_2HgCl geht also ohne Zwischenprodukte in $NHg_2Cl + H_2O$ über.

Aus diesem durch noch weiteres Abspalten von NH_4Cl eine noch chlorärmere Amidoverbindung darzustellen gelang nicht. Wasser nahm keine nachweisbare Mengen NH_4Cl auf. Wenn normale Natronlauge eine Woche mit der Substanz stand, konnten nur Spuren von NH_3 in der Lösung nachgewiesen werden; dies alles ist mit Literaturangaben übereinstimmend. In Anschliefsung zu Versuchen von Schmieder, wo er noch chlorärmere Amidokörper bekommen zu haben glaubt, wurde dann folgender Versuch getan. 3 g Amidchlorid wurde durch Erwärmen in 10 ccm 25 %iger Salzsäure gelöst, dann in 500 ccm normaler Natronlauge einfiltriert;

nach einigen Tagen wurde der entstandene gelbe Niederschlag a
geschieden und analysiert. Es war, wie ja auch zu erwarten, n
der Chlorid von MILLONS Basis. 0.3631 g gaben 0.3616 g H
(85.80 $^0/_0$ Hg) und 0.0421 g NH_4Cl (3.04 $^0/_0$ N); ebensowenig wie PE
bei den Sulfaten, habe ich bei den Chloriden die SCHMIEDERsch
stickstoffärmen Körper bekommen. Es scheint mir unwahrschei
lich, dafs ein N- und Cl-ärmeres Produkt als NHg_2Cl dargeste
werden kann.

Die beschriebenen Zersetzungsversuche sind nun ziemlich l
weisend; wegen der Langsamkeit, mit welcher die Gleichgewicl
erreicht werden, haben sie jedoch nicht so ausgeführt werden könn
dafs nicht Kontrollversuche nach einer anderen Methode wünschen
wert waren. Nachdem ich davon Kenntnis gewonnen hatte, welc
NH_4Cl-Konzentrationen die Existenzgebiete der verschiedenen Su
stanzen bei Zimmertemperatur begrenzen, habe ich daher
folgende Versuchsreihe ausgeführt.

I. 3 g NH_4Cl und 5 g $HgCl_2$ wurden in 100 ccm Wasser gelö
dann 20 ccm 8 $^0/_0$iger Ammoniak zugesetzt. Die entstandene NH_4
Lösung 2.5 $^0/_0$ig. Die Probe stand, wie die übrigen Proben v
dieser Reihe, 6 Tage bei Zimmertemperatur unter häufigem U
schütteln. — Der Niederschlag bestand aus kleinen farblosen Krystall

Analyse: 0.4454 g gaben 0.3480 g HgS (67.37 $^0/_0$ Hg).

Die Substanz kann nichts anderes als Diaminchlorid, wiew
nicht völlig rein, sein.

II. 11 g $HgCl_2$ wurden in 100 ccm Wasser gelöst, 30 c
8 $^0/_0$iger Ammoniak zugesetzt. Die entstandene NH_4Cl-Lösu
1.67 $^0/_0$ig.

Analyse: 0.3323 g gaben 0.3024 g HgS (78.46 $^0/_0$ Hg) und 0.074
NH_4Cl (5.87 $^0/_0$ N).

Die Substanz ist sicherlich Amidochlorid. Es ist früher w
bekannt, dafs sowohl das schmelzbare wie das unschmelzbare Prä
pitat schwer sind ganz rein zu bekommen, was an der Langsamk
mit welcher sich die Gleichgewichtzustände einstellen, beruht. D
hier nahe der gemeinsamen Grenze der Existenzgebiete die Schwier
keit ganz reine Proben zu bekommen, besonders grofs ist, ist da
nicht auffallend. Die Analysen dürften sicherlich dafür sprech
dafs auch bei diesen Grenzen sich keine intermediäre Substan
ausscheiden.

III. 12 g $HgCl_2$ wurden in 1 Liter Wasser gelöst, 30 ccm 8%iger Ammoniak wurde zugesetzt. Die entstandene NH_4Cl-Lösung 0.23%ig.

Analyse: 0.3266 g gaben 0.3015 g HgS (79.59% Hg) und 0.0719 g NH_4Cl (5.77% N). — Es lag also reines Amidchlorid vor.

IV. 5 g $HgCl_2$ wurde in 1 Liter Wasser gelöst; 20 ccm 8%iges Ammoniak wurde zugesetzt. Die entstehende NH_4Cl-Lösung 0.15%ig. Der Niederschlag war rein weifs.

Analyse: 0.3722 g gaben 0.3698 g HgS (85.66% Hg) und 0.0428 g NH_4Cl (3.01% N). — Es lag also das Chlorid von MILLONS Basis vor.

Also waren folgende Substanzen in Gleichgewicht mit NH_4Cl-Lösungen von verschiedenen Konzentrationen:

% NH_4Cl:	Substanz:
2.5	$(NH_3)_2HgCl_2$
1.67	NH_2HgCl
0.23	NH_2HgCl
0.15	$NHg_2Cl + H_2O$

Die Gebiete, in welchen intermediäre Produkte existieren könnten, sind also sehr klein; wenn man mit dieser Versuchsreihe die Ausschüttelungsversuche zusammenstellt, ist es ziemlich sicher, dafs ähnliche intermediäre Produkte sich nicht ausscheiden. Da noch niemals bei höheren NH_4Cl-Konzentrationen die Ausscheidung eines NH_4Cl-Additionsproduktes des Diaminchlorids beobachtet ist, und es sehr wahrscheinlich ist, dafs die durch Abspaltung von NH_4Cl bekommene Verbindungsreihe nicht über das MILLONsche Salz hinaus geführt werden kann, dürften sämtliche feste Körper, welche bei wechselnden NH_4Cl-Konzentrationen existieren, bekannt sein. — Erhöhte NH_3-Konzentration hat nicht das Ausscheiden von anderen Körpern veranlafst; wir sehen, dafs Amidchlorid noch unter 10%igem Ammoniak ausgeschieden wird und ich habe in einem besonderen Versuche $NHg_2Cl + H_2O$ aus 17%igem Ammoniak bekommen; nur wurde von FRANKLIN gefunden, dafs bei Benutzen von flüssigem Ammoniak eine unter 0° stabile Verbindung $(NH_3)_{12}HgCl_2$ entsteht, der einzige Repräsentant für Typen mit N : Ac > 1 : 1.

Hierhergehörende unter $HgCl_2$-haltigen Lösungen beständige Körper.[1]

Als NH_2HgCl (abgewogen aber nicht getrocknet) mit starker $HgCl_2$-Lösung geschüttelt wurde, welche 0.5% NH_4Cl enthielt,

[1] Dieser Abschnitt ist nach der früheren Publikation zum gröfsten Teil neu gearbeitet.

wurde $HgCl_2$ schnell aufgenommen; als nach erneutem Zusatz von Lösung nichts mehr aufgenommen wurde, wurde abgesogen; die aus der Lösung verschwundene Menge $HgCl_2$ entsprach 1 Mol. auf 1 Mol. NH_2HgCl.

Analyse: 0.6149 g gaben 0.5410 g HgS (75.85 % Hg) und 0.0663 g NH_4Cl (2.82 % N).

Berechnet für $NH_2Hg_2Cl_3$ ($NH_2HgCl + HgCl_2$):

Hg	76.56 %
N	2.68
Cl	20.38
H	0.38

Dieser Körper, welcher zuerst von Millon erwähnt ist, ist ein weifser amorpher Niederschlag. Er ersetzt das Amidochlorid schon bei niedrigen $HgCl_2$-Gehalten, indem überschüssiges $NH_2Hg_2Cl_3$ mit 0.5 % iger NH_4Cl-Lösung geschüttelt, eine an $HgCl_2$ nur 0.094 % ige Lösung lieferte. — Ich habe sehr viele Präparate dieses Körpers dargestellt, aber in der Regel ist der Hg-Gehalt $^1/_2$—1 % oder noch mehr zu niedrig; nur aus sehr $HgCl_2$-reichen, NH_4Cl-armen Lösungen wird er reiner bekommen. Ein solches Präparat gab 76.40 % Hg, 20.80 % Cl und 2.60 % N.

Bei gröfseren NH_4-Cl-Gehalten habe ich immer nur $(NH_3)_2HgCl_2$, niemals ein $HgCl_2$-Additionsprodukt von demselben gefunden; so lag unter Lösungen mit 2 % $HgCl_2$ 2.1 % NH_4Cl, und mit 4.3 % $HgCl_2$ 2 % NH_4Cl das Salz $NH_2Hg_2Cl_3$; von 1 Mol. NH_3 war 1 Mol. $HgCl_2$ ausgefällt; unter Lösungen mit 4.5 % $HgCl_2$, 5.1 % NH_4Cl und mit 5.6 % $HgCl_2$, 5.1 % NH_4Cl lag $(NH_3)_2HgCl_2$; von 2 Mol. NH_3 war 1 Mol $HgCl_2$ ausgefällt. — Die Reaktionsformel:

$$NH_2Hg_2Cl_3 + NH_4Cl = (NH_3)_2HgCl_2 + HgCl_2$$

zeigt, dafs wenn wirklich keine $HgCl_2$-Additionsprodukte von $(NH_3)_2HgCl_2$ auftreten können, das Salz $NH_2Hg_2Cl_3$ noch unter ziemlich stark salmiakhaltigen Lösungen, wenn nur der $HgCl_2$-Gehalt hoch ist, liegen kann. Mit ähnlichen Lösungen habe ich jedoch nicht viel gearbeitet, nur ein einziger Versuch ist durchgeführt, dessen Resultat der Kuriosität wegen angeführt werden mag. 250 ccm 9 %iger NH_4Cl-Lösung wurde derart mit $HgCl_2$ gesättigt, dafs bei niederer Raumtemperatur ein Doppelsalz auskrystallisierte, welches bei höherer aufgelöst wurde; dann wurden 5 ccm 6 %iger Ammoniak zugesetzt. Der entstandene Niederschlag war so enorm grofs, dafs

notwendig ein NH_4Cl-Doppelsalz beigemengt sein mufste. Die Mutterlauge enthielt 35 % $HgCl_2$ und 7.7 % NH_4Cl, die Substanz 67.11 % Hg und 2.91 % N. Beim Schütteln mit Äther gab die im Exsiccator einige Zeit aufbewahrte Substanz $HgCl_2$ zur Konzentration etwa von 0.056 g in 5 ccm ab; der Äther hatte ein wenig Wasser aufgenommen. Das Doppelsalz, dessen Herausfällen herbeigeführt worden war, mufs daher das Salz $2NH_4Cl.3HgCl_2aq$ sein, welches sonst nur aus salzsäurehaltigen Lösungen auskrystallisiert wird. Weil der Hg-Gehalt dieses Salzes noch niederer als derjenige des Diaminchlorids ist, mufs eine Substanz mit Hg-Gehalt höher als 67.11 % beigemischt sein; ob dies $NH_2Hg_2Cl_3$ oder ein $HgCl_2$-Additionsprodukt des Diaminchlorids ist, mag dahinstehen.

Ich habe früher (l. c.) ein höchstes $HgCl_2$-Additionsprodukt von NH_3 aus Ätherlösung darzustellen gesucht, indem zur $HgCl_2$-Lösung, welche immer beinahe gesättigt gehalten wurde, in Portionen NH_3 gesetzt wurde. Der Niederschlag enthielt im Mittel 71.18 % Hg und 3.28 % N. Ich sah es als einen homogenen Körper $(NH_3)_2(HgCl_2)_3$ an (Ber. 70.89 % Hg und 3.30 % N). Nachdem ich, wie gesagt, einen ähnlichen Körper aus Wasserlösung nicht habe darstellen können, wird diese Auffassung unsicher. Der Körper wäre also vielleicht als Gemisch aufzufassen. Eine Komponente mufs dann ein $HgCl_2$-Doppelsalz von NH_4Cl sein; in der Tat wurde, wenn bei der Darstellung einige Samen von $NH_4Cl5HgCl_2$ zugesetzt wurden, ein Präparat erhalten, welches, wie die Tension gegen Äther zeigte, eine Menge von diesem Grenzsalze enthielt. Die Tension des gewöhnlichen Körpers „$(NH_3)_2(HgCl_2)_3$" gegen Äther war dagegen sehr niedrig, etwa 0.01 g in 5 ccm; wenn nun ein $HgCl_2$-Additionsprodukt des Diaminchlorides von so niedriger $HgCl_2$-Tension existierte, durfte dieses sich aus den obigen Lösungen, welche in der Tat nur Diaminchlorid geben, ausgeschieden haben. Der Niederschlag ist daher wahrscheinlich ein Gemisch, am einfachsten als Gemisch von 1 Mol. $NH_2Hg_2Cl_3$ und 1 Mol. NH_4HgCl_3 aufzufassen; mit dieser Annahme scheinen jedoch einige Beobachtungen, insbesondere bei Ausschüttelungsversuchen, nicht leicht vereinbar zu sein.

Über NH_4Cl-ärmere Körper, von welchen in der Literatur mehrere, von welchen ich jedoch keinen als Individuum habe bestätigen können, aufgerechnet sind, habe ich viele Versuche gemacht. Es gibt eine, aber sicherlich auch nur eine Substanz mit $N:Cl < 1:1$, welche aus $NH_2Hg_2Cl_3$ durch Abspaltung von NH_4Cl entsteht;

gleichzeitig wird aber auch $HgCl_2$ abgespalten. Daher ist NH_2Hg_2Cl unter Lösungen von hohen $HgCl_2$-Gehalten auch bei sehr kleinen NH_4Cl-Gehalt beständig, so z. B. unter einer Lösung mit 0,04 °/ NH_4Cl und 6.2 % $HgCl_2$ lag sehr reines $NH_2Hg_2Cl_3$ (76.32 % H und 2.49 % N). Hier, wie immer, müssen die Reaktionsmassen seh lange stehen, sonst bekommt man oft ganz überraschende Resultate aus sehr NH_4Cl-armen, stark $HgCl_2$-haltigen Lösungen bekam ich z. B bisweilen Niederschläge von so hohem N-Gehalte, dafs eine sehr bedeutende Beimischung von NH_2HgCl angenommen werden mufste eine Beobachtung, welche für die richtige Auffassung des Gebiete lange hinderlich war. — Bei kleineren $HgCl_2$-Gehalten verschwinde $NH_2Hg_2Cl_3$ bei viel höheren NH_4Cl-Gehalten, so lag, um den extremsten Fall anzuführen, unter einer Lösung mit 0.3 % NH_4Cl un 0.13 % $HgCl_2$ ein Niederschlag mit 83.51 % Hg und 2.89 % N das Produkt lag wahrscheinlich an oder sehr nahe der gemeinsame Grenze. — Bei Ausschüttelung von $NH_2Hg_2Cl_3$ mit Wasser wurd $HgCl_2$ und NH_4Cl abgespalten; weil die Ausgangssubstanzen in de Regel nicht völlig rein waren, waren die beobachteten $HgCl_2$ un NH_4Cl-Konzentrationen nicht immer gleich; die abgespaltete NH_4Cl-Menge war gering, weniger als $^1/_7$ der $HgCl_2$-Menge; es wurde sicherlich keine Zwischenstufe passiert, bis dem nach dem Abgeben a $HgCl_2$ von wenig mehr als 40 % des Gewichtes der Ausgangssubstan die $HgCl_2$-Konzentration nach Mafs der Verdünnung zu sinken anfing. Der entstandene schwach gelbliche Körper gab bei Analyse an verschiedenen Darstellungen 84.38 % Hg und 2.83 % N; 84.30 % Hg, 2.73 % N und 12.38 % Cl; 84.41 % Hg und 2.76 % N. — Als zu $HgCl_2$-Lösungen angepafste Mengen Ammoniak gesetzt wurden, wurden auch ähnliche Niederschläge erhalten, wie folgende Zahlen zeigen:

Mutterlauge: 0.08 % $HgCl_2$; 0.10 % NH_4Cl.
Substanz: 84.47 % Hg; 2.81 % N.
Mutterlauge: 0.45 % $HgCl_2$; 0.075 % NH_4Cl.
Substanz: 84.04 % Hg; 2.76 % N; 12.76 % Cl.
Mutterlauge: 0.19 % $HgCl_2$; 0.186 % NH_4Cl.
Substanz: 83.85 % Hg; 2.78 % N.

Von 1 Mol. NH_3 wurde etwa 0.6 Mol. $HgCl_2$ ausgefällt. Man könnte zuerst annehmen wollen, dafs die Ergebnisse durch die Gleichung $8NH_3 + 5HgCl_2 = N_2Hg_5Cl_4 + 6NH_4Cl$ entsprochen werden; bei dem Übergange von $NH_2Hg_2Cl_3$ in $N_2Hg_5Cl_4$ sollten 38.9 % an $HgCl_2$

abgegeben werden; berechnet für $N_2Hg_5Cl_4$: 85.47 % Hg; 2.40 % N; 12.13 % Cl. Eine ähnliche Formel ist jedoch unannehmbar; zuerst stimmen die Analysenresultate schlecht; übrigens wäre ein Körper $N_2Hg_5Cl_4$ ein $HgCl_2$-Additionsprodukt des MILLONschen Chlorides; aber letzterer Körper (abgesogen aber nicht getrocknet) nimmt aus gesättigter $HgCl_2$-Lösung nichts auf und wird ungeändert zurückgenommen (unter ähnlichen Umständen nehmen NH_2HgCl und $(C_5H_5N)_2Hg_3Cl_2$ sehr schnell $HgCl_2$ auf); andererseits mufste der höchste NH_4Cl-Gehalt einer Lösung, unter welcher der Körper (in Gegenwart von sehr wenig $HgCl_2$) beständig sein könnte, derjenige sein, welcher die Existenzgebiete des MILLONschen Chlorids und des Amidchlorids trennt, also etwa 0.18 %; aber wie oben gezeigt, wird der Körper noch unter einer Mutterlauge von 0.3 % NH_4Cl (und 0.13 % $HgCl_2$) aufgefunden. — Der Körper kann also nicht von dem MILLONschen Salze deriviert werden, sondern mufs Wasserstoff enthalten. Alle denkbaren Formeln werden, wenn man annimmt, dafs der Körper völlig homogen war, sehr kompliziert, und es ist nicht möglich, eine sichere Auswahl zu treffen. Am nächsten liegt es, den Körper als ein $HgCl_2$-Additionsprodukt einer hypotetischen Substanz N_2HHg_3Cl zu formulieren; die Formel $3N_2HHg_3Cl + 4HgCl_2$ würde den Daten gut, die Formel $4N_2HHg_3Cl + 5HgCl_2 + H_2O$ idealisch entsprechen. Berechnet für letztere Formel Hg 84.35; Cl 12.33; N 2.78; H 0.10; H_2O 0.35; bei der Bildung würde von 1 Mol. NH_3 0.61 Mol. $HgCl_2$ ausgefällt werden und bei der Entstehung aus $NH_2Hg_2Cl_3$ 41 % $HgCl_2$ abgespalten.

Ich habe also in Gegenwart von $HgCl_2$-Lösungen folgende Körper gefunden: 1. $(NH_3)_2HgCl_2$; 2. $NH_2Hg_2Cl_3$; 3. noch ein Körper, dessen Formel unentschieden bleiben mufs.

Die Einwirkung von KCl auf die Entstehung hierhergehörender Verbindungen.

Diese Versuche wurden gleich anfangs meiner Arbeit, als ich von der Unhaltbarkeit der RAMMELSBERG-PESCIschen Formeln noch nicht völlig überzeugt war, vorgenommen; wenn, wie diese Formeln annehmen, das schmelzbare Präzipitat $3NH_4Cl + NHg_2Cl$, das unschmelzbare Präzipitat $NH_4Cl + NHg_2Cl$ wäre, so wäre man völlig berechtigt zu erwarten, dafs analoge KCl-Doppelsalze dargestellt werden könnten.

10 g KCl wurden in 8 %igem Ammoniak zu 100 ccm gelöst, die Lösung in eine heifse Lösung von 10 g $HgCl_2$ in 50 ccm Wasser

eingegossen. Der Niederschlag wurde abgesogen, auf Porzellan ge trocknet, einmal mit einer verdünnten KCl-Lösung gewaschen. Ana lyse: 0.5828 g gaben 0.5313 g HgS (78.58 % Hg), das Filtrat gab beir Verdunsten einen Rückstand von 0.1298 g Chloride; nach dem Ab rauchen des Ammoniumsalzes blieben 0.0032 g KCl zurück; als 5.69 % N. Die Substanz war Amidchlorid.

30 g KCl und 10 g $HgCl_2$ wurden mit Wasser zur Lösung vo 100 ccm gebracht; 20 ccm 8 %iger Ammoniak, in welchem 6 g KC gelöst waren, wurden zugesetzt, der Niederschlag getrocknet, mi schwacher KCl-Lösung einmal gewaschen. Analyse: 0.5771 g gabe 0.4449 g HgS (66.47 % Hg) und 0.1982 g Chloride; wovon 0.0108 g KCl; also 8.51 % N. Die Substanz war Diaminchlorid.

Ein KCl-Doppelsalz wird also nicht gebildet. KCl wirkt au die Reaktion nur durch seine Cl-Ionen ein. Als NH_3 zugesetz wird, wird in gewöhnlicher Weise NH_4Cl abgespalten, bis dem di Gleichgewichtskonstante für die Gleichung $C_{NH_4} \cdot C_{Cl'} = K$, welche da Gleichgewicht über der Kombination Amidchlorid-Diaminchlorid be stimmt, erreicht ist. Wenn viel KCl anwesend ist, braucht nur gan wenig NH_4Cl gebildet zu werden, und man bekommt, wie in den letzteren Versuche, beinahe reines Diaminchlorid, währenddem wenn weniger KCl anwesend ist, wie in dem ersteren Versuche reines Amidchlorid erhalten wird.

Ein quantitativer Versuch über die Gleichgewichte in Gegen wart von KCl ist auch ausgeführt worden. Proben von Diamin chlorid in Überschufs wurden während 5 Tage mit a) 1 %iger b) 2 %iger KCl-Lösung geschüttelt; unter c) wird der Wert vo Versuch 2 in der Reihe über die Zersetzung des Diaminchlorid gesetzt:

	C_{Hg}	C_{NH_4}	C_K	C_{Cl}	$C_{NH_4} \times C_{Cl}$
a)	0.0099	0.3323	0.1440	0.4861	0.1615
b)	0.0100	0.2896	0.2681	0.5677	0.1644
c)	0.0005	0.4050	—	0.4055	0.1642

Unter C_{NH_4} ist die gefundene Menge mit Abzug der in der Lösung als Diaminchlorid befindlichen verzeichnet. Über die wechselnde Hg-Gehalte siehe oben. Die Werte der letzten Kolumne sind ziem lich konstant und die Einführung von Ionenkonzentrationen würde wahrscheinlich die Konstanz noch besser machen.

$HgCl_2$ und primäre Amine.

Nur nach Verbindungen mit Hg : Cl > 1 : 2 ist gesucht worden. Angaben sind in der Literatur verzeichnet über aromatische Amine (PESCI), welche jedoch völlig abweichende Typen zeigen zufolge der Leichtheit, mit welcher Wasserstoff im aromatischen Kern durch Hg substituiert wird; weiter über Benzylamin und Harnstoff (PESCI), wo jedoch nicht Hg-reichere Derivate als Amidchloride angegeben werden; endlich gibt es eine Untersuchung von KÖHLER[1] über Äthylamin, wovon unten.

Derivate von Äthylamin.

Von Typen mit Hg : Cl = 1 : 2 sind zwei Repräsentanten angegeben, $C_2H_5NH_2HgCl_2$ und $(C_2H_5NH_2)_2HgCl_2$. Von den mich hier interessierenden Typen mit Hg : Cl > 1 : 2 beschreibt KÖHLER nicht weniger als drei Repräsentanten; nach seinen Formeln 1. $C_2H_5NHHgCl$, 2. $(C_2H_5NH_2)_2(HgO)_2HgCl_2$ und 3. $C_2H_5NHHgOHgCl$. Von diesen war es besonders 3, das Analogon der Salze von MILLONscher Basis, welches mich interessierte. — Ich habe KÖHLERS Versuche mit dem Resultat nachgemacht, daſs von den drei Körpern keiner aufgefunden ist. Nur eine Verbindung von Typen mit Hg : Cl > 1 : 2 und N : Cl = 1 : 1 ist angetroffen; diese ist zusammengesetzt $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$; daneben sind $HgCl_2$-Additionsprodukte von dieser Verbindung erhalten.

Eine Probe des benutzten Äthylamins wurde zur Beurteilung der Reinheit in Chloroplatinat verwandelt, welches mit Alkohol und Äther vollständig ausgefällt wurde. Das Salz hielt 39.02 % Pt anstatt berechnet 39.00 %.

15 g $HgCl_2$ wurden in 400 ccm Wasser gelöst und in gelinder Wärme mit 10 %iger Äthylaminlösung in einigem Überschuſs versetzt. Nach einem Tage wurde die Menge des in der Lösung befindlichen Chlors bestimmt, sie war 67.6 % der totalen Chlormenge; mehr Chlor ging nicht in die Lösung auf Zusatz von noch 100 ccm Wasser. Die weiſse amorphe Masse wurde abgesogen und eine Nacht auf porösem Porzellan getrocknet; sie verlor dann nichts an Gewicht bei Aufbewahrung im Exsiccator (Probe 1). — 5 g $HgCl_2$ in 100 ccm Wasser (Probe 2) und 3 g $HgCl_2$ in 1 l Wasser (Probe 3) wurden mit überschüssigem Äthylamin gefällt. — Die Substanz

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12, 2208 u. 2323.

wurde in der Kälte sehr langsam, beim Erwärmen schnell in Salzsäure gelöst; sie wurde von Schwefelsäure langsam gelöst.

Analyse auf 1: 0.3974 g gaben 0.3648 g HgS (79.14 % Hg). — 0.4178 g gaben mit CaO geglüht 0.1611 g AgCl (9.53 % Cl).

Analyse auf 2: 0.4023 g gaben, in Salzsäure gelöst, 0.3695 g HgS (79.19 % Hg); das Filtrat, vorsichtig zur Trockne verdunstet in Wasser gelöst (die Lösung reagierte neutral), mit $AgNO_3$ gefällt gab 0.1532 AgCl (9.42 % Cl, entsprechend 11.42 % C_2H_5N). Es ist deutlich, dafs das Äthylaminchlorhydrat ohne Verlust zur Trockne verdunstet worden ist. — 0.4063 g gaben mit CaO geglüht 0.1572 g AgCl (9.57 % Cl).

Analyse auf 3: 0.3898 g gaben (in derselben Weise wie bei 2) 0.3584 g HgS (79.27 % Hg) und 0.1489 g AgCl (9.44 % Cl entsprechend 11.46 % C_2H_5N). — 0.4328 g gaben mit CaO geglüht 0.1615 g AgCl (9.42 % Cl).

Ber. für $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$:		Gefunden:		
		1	2	3
C_2H_5N	11.35	—	11.42	11.46
Hg	79.29	79.14	79.19	79.27
Cl	9.36	9.53	9.57	9.42.

Köhler bekam aus $HgCl_2$-Lösung mit überschüssigem Äthylamin eine Substanz, welche er $(C_2H_5NH_2)_2(HgO)_2HgCl_2$ schreibt; sie enthält also 2 Mol. Wasser mehr als die von mir erhaltene Substanz; ein ähnliches Produkt habe ich nie bekommen und die von mir erhaltene Substanz war sehr leicht wasserfrei zu erhalten.

Gelegentlich habe ich versucht, ob der Körper $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$ imstande ist, $HgCl_2$ zu addieren; die Substanz, abgesogen aber nicht getrocknet, wurde mit konzentrierter $HgCl_2$-Lösung geschüttelt; es wurden schnell sehr bedeutende Mengen $HgCl_2$ aufgenommen; wenn auf erneutem Zusatz von $HgCl_2$-Lösung nichts mehr aufgenommen wurde wurde abgesogen. Die entstandene Substanz war $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2 + 3HgCl_2$, welche Formel auch $C_2H_5N(HgCl)_2 + HgCl_2$ geschrieben werden kann. Analyse: 0.6809 g gaben 0.5997 g HgS (75.93 % Hg und 0.1293 g AgCl (entsprechend 5.57 % C_2H_5N). Berechnet: Hg 76.43; Cl 18.09; C_2H_5N 5.48. — Bei der Zersetzung der Substanz durch Wasser scheint eine intermediäre Stufe passiert zu werden.

Als Köhler Äthylamin zu überschüssigem $HgCl_2$ setzte, erwärmte und von etwas Ungelöstem filtrierte, fielen aus dem erkalteten Filtrat blätterförmige Krystalle aus, welchen er die Formel

$C_2H_5NHHgCl$ gibt; diese Formel wird auch von HOFMAN und MARBURG[1] akzeptiert; weder KÖHLER noch HOFMAN und MARBURG haben jedoch Hg oder Cl in der Substanz bestimmt. Da in der Gleichung, welche das Gleichgewicht zwischen $C_2H_5NHHgCl$ und $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$ bestimmen würde, weder die Konzentration von $HgCl_2$ noch von $C_2H_5NH_2$, sondern nur von $C_2H_5NH_3Cl$ eingehen würde, waren diese Angaben unbegreiflich. Bei Wiederholung von KÖHLERS Versuche bekam ich einen Körper, dessen Aussehen mit seiner Beschreibung stimmte; die Analyse stimmte jedoch nicht mit der von ihm angegebenen Formel.

Analyse: 0.4097 g gaben, in Schwefelsäure gelöst, 0.3054 g HgS (64.21 % Hg) und 0.3638 g AgCl (21.89 % Cl).

Ber. für	$C_2H_5NHHgCl$:	$C_2H_4NH_2HgCl_2$:	Gefunden:
Hg	71.59	63.34	64.21
Cl	12.68	22.43	21.96.

Die Substanz war also nur das von KÖHLER selbst dargestellte Monoaminchlorid; ein Amidochlorid scheint unter den angegebenen Umständen nicht zu entstehen. — Ein Niederschlag, welcher erhalten wurde in der Kälte mit überschüssigem $HgCl_2$ (15 g $HgCl_2$ in 200 ccm Wasser, 10 ccm 10 %ige Äthylaminlösung) enthielt 69.95 % Hg und 21.32 % Cl (Hg : Cl = 1 : 1.71); er könnte als ein Gemisch von $C_2H_5NH_2HgCl_2$ mit $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$ (oder einem HCl_2-Additionsprodukt davon) aufgefafst werden; ich wiederholte den Versuch mit Zusatz von $^1/_2$ g $C_2H_5NH_3Cl$; der Niederschlag war das Monoaminchlorid; 0.3680 g gaben, in Schwefelsäure gelöst, 0.2733 g HgS (64.03 % Hg) und 0.3278 g AgCl (22.02 % Cl).

Es bleibt noch übrig, von dem KÖHLERschen Analogon des Chlorids von MILLONS Basis zu sprechen. Als er den Niederschlag, welcher bei seiner oben erwähnten Darstellung von „$C_2H_5NHHgCl$“ rückständig war, mit viel Wasser kochte, wurde derselbe gelb; bei der Analyse fand er 80.85 % Hg, 3.09 % N und 7.85 % Cl. — Ber. für $C_2H_5NHgOHHgCl$: C_2H_5N 8.67 %; N 2.82 %; Hg 80.75 %; Cl 7.15 %.

Als ich $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$ mit viel Wasser einige Zeit kochte, bekam ich einen kleinen dunkelgelben Rückstand mit 85.39 % Hg und 6.49 % C_2H_5N; ich kann darin nichts anderes als ein Gemisch von untersetzter Substanz mit einem sehr basischen Quecksilber-

[1] l. c.

oxychlorid sehen. — Aus dem erkalteten Filtrat fiel ein weifse Niederschlag mit 79.09 % Hg, also nur $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$. — Im klaren Filtrate von letzterem, welches im Liter 0.68 g Hg enthiel wurde das Verhältnis Hg : Cl : C_2H_5N = 2.9 : 2 : 1.84 gefunden, als ziemlich dasselbe wie in der Ausgangssubstanz, nur ist im Verhäl nis zum Chlorgehalte der Quecksilbergehalt (durch das Ausfalle des Oxychlorids) und der C_2H_5N-Gehalt (unzweifelhaft durch Weg gehen von Äthylamin beim Kochen) ein wenig gesunken; von eine Anreicherung der Lösung an $C_2H_5NH_3Cl$, wie die Auffassung vo Köhler erheischt, ist gar keine Andeutung. Dafs man, je nach de Menge des Wassers und der Dauer des Kochens Rückstände vo variierenden Zusammensetzungen bekommen kann, ist deutlich; d Reaktion besteht aber nicht in einer Wegnahme von $C_2H_5NH_3C$ sondern von $C_2H_5NH_2$; aber nur in jenem Falle wäre ein Körpe mit der Köhlerschen Formel erhältlich. Das Köhlersche Analogo des Chlorids von Millons Basis ist daher zu streichen un $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$ als eine Grenzsubstanz anzusehen. — Dafs die vo Köhler benutzte Ausgangssubstanz wohl nicht $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl$ sondern ein $HgCl_2$-Additionsprodukt von diesem war, kann natürli an diesem Resultat nichts ändern; übrigens habe ich schon[1] üb einen genau nach Köhlers Vorschriften durchgeführten Versu berichtet, welcher zu ähnlichen Köhlers Ansichten widersprechende Resultaten, wie der soeben beschriebene Versuch gezeigt, geführt ha

Die Kombination Diäthylamin-Quecksilberchlorid.

Dafs das Äthylaminderivat beim Kochen mit Wasser unter A geben von Äthylamin zersetzt wird, wird wenig auffallen, wenn ma kennen gelernt, wie sich Diäthylamin verhält. 5 g $HgCl_2$ in 500 cc Wasser gelöst, wurde mit Diäthylamin in einigem Überschufs ve setzt; der Niederschlag war anfangs rotgelb, aber wenn alles Am zugesetzt war, gelb; er war dann HgO völlig ähnlich und in der T wurde in der Lösung bei Titrierung beinahe die totale Menge Chl nachgewiesen.

Als $HgCl_2$ in Alkohol gelöst mit überschüssigem Diäthylam versetzt wurde, wurden kleine Krystallnadeln, mit ganz wenig v einer amorphen weifsen Substanz gemischt, erhalten.

Analyse: 0.3730 g gaben 0.2533 g HgS (58.55 % Hg).
0.3918 g (in Schwefelsäure gelöst) gaben 0.2665 g H (58.65 % Hg) und 0.3216 g AgCl (20.30 % Cl).

[1] l. c. S. 20.

Ber. für $(C_2H_5)_2NHHgCl_2$:		Gefunden:	
Hg	58.18	58.55	58.65
Cl	20.60		20.30

Als diese Substanz mit einer 10 % igen Lösung von Diäthylamin in Wasser versetzt wurde, wurde sie gelb gefärbt. Die Entstehung eines Amidochlorids wurde nicht beobachtet. — Ähnliche Beobachtungen sind von HOFMAN und MARBURG bei Dimethylamin und bei Triäthylamin gemacht worden.

Versuche mit anderen primären Aminen.

n-Propylamin gibt ein ähnliches Derivat als Äthylamin. 5 g $HgCl_2$ wurden in 200 ccm Wasser gelöst, n-Propylamin in einigem Überschuſs zugesetzt; in der Lösung wurde bei Titrieren 66.5 % des totalen Chlorgehaltes gefunden; auf weiteren Wasserzusatz ging nicht mehr Cl in die Lösung. Der weiſse amorphe Niederschlag wurde analysiert:

0.3980 g gaben 0.3519 g HgS (76.22 % Hg).
0.3713 g gaben mit CaO geglüht 0.1411 g AgCl (9.40 % Cl).

Ber. für $(C_3H_7N)_2Hg_3Cl_2$:		Gefunden:
Hg	76.46	76.22
Cl	9.03	9.40

Methylamin gab auch ein ähnliches Derivat, wiewohl es nicht so leicht rein erhalten wurde. Der Amin wurde nach FRANÇOIS durch Schütteln mit HgO gereinigt. Überschüssiger Amin gab mit verdünnten $HgCl_2$-Lösungen in der Kälte einen schleimig gelatinösen Niederschlag; noch nach mehreren Tagen waren in der Lösung nur etwa 60 % des totalen Chlorgehaltes eingehalten und die Substanz gab bei der Analyse keine auf eine einfache Formel stimmende Werte. Wenn dagegen 5 g $HgCl_2$ in der Wärme mit überschüssiger Methylaminlösung versetzt wurden (Volumen 500 ccm), wurde ein ziemlich kompakter Niederschlag erhalten, nach eintägigem Stehen in der Wärme war in der Lösung 62 %, nach dreitägigem 65 % des totalen Chlorgehaltes gefunden und dann war das Gleichgewicht erreicht. Die Substanz war schwach graustichig.

Analyse: 0.5553 g gaben 0.5280 g HgS (81.97 % Hg).
0.2793 g gaben mit CaO gegühlt 0.1099 g AgCl (9.73 % Cl).

Ber. für $(CH_3N)_2Hg_3Cl_2$:		Gefunden:
Hg	82.33	81.97
Cl	9.72	9.73

Mit Amylamin wurde ein Niederschlag bekommen, welcher z der Lösung fortwährend Chlor abgab, ohne daſs ein Gleichgewick erreicht wurde; eine homogene Substanz wurde daher nicht erhalten eine Analyse gab ein Verhältnis Hg:Cl = 1.15:1. — Mit Benzyl amin wurde ein Produkt erhalten, welches, nachdem es eine Woch unter der sehr verdünnten Mutterlauge gestanden, das Verhältni Hg:Cl = 0.97:1 zeigte, also lag das von PESCI beschriebene Amic chlorid in nicht völlig reinem Zustande vor. Die Gleichgewicht stellen sich also sehr langsam ein; in der Tat hat PESCI eine ganz Reihe intermediäre Produkte zwischen Amidchlorid und Diamin chlorid beschrieben, von welchen die Individualität wohl noch z bestätigen wäre.

Die Kombination $NH_3 - Hg(NO_3)_2$.

In diesem System hat es sich sehr schwierig gezeigt, ein systematische Untersuchung in der für die Chloride benutzten Ai durchzuführen und für den Teil der Reihe, welches Diaminnitra Amidonitrat umfasst, dürfte es kaum möglich sein, da die Gleich gewichte sich auſserordentlich langsam einzustellen scheinen un dabei durch die Ausscheidung neuer krystallisierter Substanzen ge stört werden. Die folgende Versuchsreihe dürfte jedoch einiger maſsen als Ersatz für eine ähnliche Untersuchung dienen.

6 g $Hg(NO_3)_2$ wurde mit 2 ccm 4-norm. Salpetersäure versetz und mit Wasser zu 10 ccm verdünnt; ähnliche Portionen wurden i ein Gemisch von 11 ccm 8%igem Ammoniak (Überschuſs) un 50 ccm einer NH_4NO_3-Lösung von der unten angegebenen Konzen tration einfiltriert.

1. 50%ig. Kleine etwas zugespitzte Tafeln; das Produkt sa homogen aus. (Aus der Mutterlauge krystallisierten Krusten au wo Amidonitrat nicht beobachtet werden konnte.) Analyse: 0.4013 gaben 0.2564 g HgS (55.09% Hg).

2. 40%ig. Zwei Arten Krystalle wurden erhalten, teils die selben wie in 1, teils lange schmale Krystallnadeln; jedoch schiene Übergänge zwischen beiden vorzukommen. (Aus der Mutterlaug wurden harte Krusten bekommen, wo Amidonitrat deutlich wahr genommen werden konnte.) Die Analyse gab 56.97% Hg.

3. 30 %ig. Es wurde ein Gemisch erhalten, teils kleine kompakte Krystalle, Amidonitrat, teils dieselben Krystalle als in 2. (Aus der Mutterlauge harte Krusten, wo nur Amidonitrat sicher wahrgenommen wurde.) Die Analyse des Gemisches gab 62.51 % Hg.

4. 20 %ig. Sehr schnell fing eine weifse Krystallmasse an sich auszuscheiden; sie bestand aus kleinen kompakten Krystallkörnern von abgerundeter oktaedrischer Form. Analyse: 0.3671 g gaben 0.3016 g HgS (70.83 % Hg); 0.3646 g gaben 0.3015 g HgS (71.30 % Hg).

5. 10 %ig. Zuerst wurde ein amorpher weifser Niederschlag erhalten, welcher bald krystallinisch wurde; nach einiger Zeit war er völlig homogen, aus kleinen oktaedrischen Krystallen ohne amorphe Beimischung bestehend. Völlig gleichartige Beobachtungen wurden bei zwei weiteren Bereitungen gemacht, von welchen die eine in gröfserem Mafsstabe gemacht wurde. Analyse auf die drei verschiedenen Bereitungen: 0.3623 g gaben 0.3029 g HgS (72.07 % Hg), 0.4017 g gaben 0.3368 g HgS (72.29 % Hg); 0.4041 g gaben 0.3380 g HgS (72.00 % Hg).

6. 5 %ig. Amorpher Niederschlag, welcher zuerst gelb war, dann weifs wurde; er wurde nach 1 1/2 Stunden abgesogen. (Aus der Mutterlauge wurden kleine Krystalle, offenbarlich Amidonitrat, bekommen.) Das Mittel von zwei Analysen gab 79.19 % Hg.

7. 2.5 %ig. Zuerst gelber, dann weifser Niederschlag, wurde nach 1 1/2 Stunden abgesogen. (Aus der Mutterlauge kleine Krystalle, sicherlich Amidonitrat). Das Mittel von zwei Analysen gab 80.72 % Hg.

8. Reines Wasser. Lichtgelber Niederschlag, bald in kleinen Krystallkörpern umgewandelt, welche noch nach längerer Zeit mit amorphen Massen gemischt waren. Wurde nicht analysiert.

Ber. für $(NH_3)_2Hg(NO_3)_2$:	NH_2HgNO_3:	$NH_2HgNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$:
Hg 55.89	71.96	69.70

Die Analysen wurden so angestellt, dafs die Substanz in Salzsäure gelöst mit H_2S gefällt wurde; in einigen Fällen wurde das Quecksilbersulfid mit CS_2 gewaschen, aber dies zeigte sich völlig unnötig.

Nur zwei Produkte wurden homogen erhalten, nämlich der Diaminnitrat in 1 und der Amidonitrat in 5 (und 4). Letzterer ist nach meinen Analysen wasserfrei; in der Literatur wird er als 1/2 Mol. Wasser enthaltend angegeben. — Sowohl KANE wie PESCI

geben einen Zwischenkörper an, welcher als $(NH_3)_2Hg(NO_3)_2$ + $NH_2HgNO_3 + 2H_2O$ geschrieben werden könnte. Ich habe ihn nicht bekommen; möglicherweise bestand die eine der in 2 und 3 gefundenen Krystallarten aus dieser Verbindung, aber sie wurde nicht rein erhalten; auch aus warmen Lösungen von der Zusammensetzung von 2 wurde hauptsächlich Amidonitrat erhalten. Die Beobachtungen über das grofse Existenzgebiet des Amidonitrats machen es wenigstens unwahrscheinlich, dafs der erwähnte Zwischenkörper eine stabile Verbindung sein kann, wiewohl ich keine entscheidende Gründe habe, seine Existenz zu bestreiten.

Die amorphen Niederschläge mit höherem Hg-Gehalt als denjenige des Amidonitrats (entsprechend 6 und 7), sind im allgemeinen angesehen worden, eine besondere Verbindung $(NH)_2Hg_3(NO_3)_2H_2O$ enthalten aber stärkere Gründe für diese Annahme liegen nicht vor. Die in der Literatur publizierten Analysen sind sehr variierend und stimmen nicht gut auf diese Formel (ber. Hg 77.72 %); im allgemeinen sind die gefundenen Hg-Gehalte zu niedrig, während ich in 6 und 7 allzu hohe Hg-Gehalte gefunden habe. Sicherlich werden Gemische gebildet; ob irgendeine besondere amorphe Verbindung zuletzt nach dem Eintreten des Gleichgewichtzustandes als homogene Phase erhalten werden könnte, ist wohl kaum zu entscheiden, weil der stabile krystallinische Amidonitrat wohl zuvor zur Abscheidung gelangen wird. Als Komponenten der Gemische könnten gleichwohl der Nitrat von Millons Basis und eine amorphe Form des Amidonitrats als irgendeine intermediäre Verbindung angenommen werden.

Ich habe versucht, das Amidonitrat mit warmem Wasser auszuschütteln; weil das Gleichgewicht sich aufserordentlich langsam einzustellen scheint, sind völlig beweisende Resultate nicht erzielt. Jedenfalls wurde nichts beobachtet, was dafür sprechen könnte, dafs eine intermediäre Verbindung zur Ausscheidung gelangt; sondern alles deutete dahin, dafs das Amidonitrat direkt in den Nitrat von Millons Basis überging. Wenn zuletzt das Abgeben von NH_4NO_3 wohl nicht völlig, aber beinahe aufgehört hatte, wurden Proben genommen. Die Substanz erschien unter dem Mikroskop als eine amorphe weifse Masse, in welcher hier und da kleine Krystallkerne, Spuren von nicht zersetztem Amidonitrat, beobachtet wurden.

Analyse: 0.3461 g gaben 0.3366 g HgS.

Ber. für NHg_2NO_3:	Gefunden:
Hg 84.05	83.85 %

Die von mir erhaltenen Produkte sind also nur Diaminnitrat, Amidonitrat und Nitrat von MILLONS Basis.

Die Kombination Pyridin-Mercurisalze.

Im Zusammenhange mit den oben mitgeteilten Messungen über die Löslichkeit des Diaminchlorids in Ammoniaklösungen verschiedener Konzentrationen, habe ich einige Messungen über die Löslichkeit einiger Pyridin-Mercurisalze in wässerigen Pyridinlösungen von verschiedenen Konzentrationen gemacht; die Verhältnisse sind in diesen Fällen insoweit einfacher als in jenen, dafs ein Zusatz von Pyridiniumsalz, um die Ausfällung einer Amidoverbindung zu verhüten, natürlich nicht vonnöten ist. — Pyridin-Mercurisalze sind von präparativem Gesichtspunkte aus von PESCI[1] untersucht.

Über ein hierhergehörendes Hydrat gibt PESCI an, es werde in Lösung gehen, wenn das Sulfat mit $BaCO_3$ zersetzt wird; die Lösung reagiert nicht gegen Phenolphthalin, sie läfst anfangs viel Quecksilberkarbonat absetzen und hält dann wenig Hg. Ich fand, dafs eine 8 %ige Pyridinlösung mit HgO längere Zeit geschüttelt, so wenig Hg gelöst, dafs sie mit H_2S nur eine dunkelgelbe Farbe annahm. Ich glaube daher, dafs die von PESCI bekommene Flüssigkeit irgendein Carbonat enthielt, um so mehr, weil es schlechtere Resultate mit kohlensäurefreien Reagentien wie $Ba(OH)_2$, $Pb(OH)_2$ bekommen zu haben scheint.

Chloride. Nach PESCI bekommt man aus $HgCl_2$ und Pyridin die Verbindung $(C_5H_5N)_2HgCl_2$; wenn diese mit Wasser behandelt wird, bekommt man $C_5H_5NHgCl_2$; auch eine noch Hg-reichere Substanz $(C_5H_5N)_2(HgCl_2)_3$ existiert. — Ich stellte die Verbindung $(C_5H_5N)_2HgCl_2$ in folgender Weise dar: 20 g reines Pyridin wurde in Alkohol gelöst, darin wurde eine Lösung von 20 g $HgCl_2$ in siedendem Alkohol einfiltriert; die erhaltene Substanz enthielt 46.83 % Hg anstatt berechnet 46.62 % Hg. — Bei Behandlung mit reinem Wasser wird die Substanz, wie nach PESCIS Angaben zu erwarten, zersetzt; die Löslichkeit wurde mit Pyridinlösungen von 5—40 % bestimmt. — Temperatur 18.1°.

(S. Tabelle, S. 102.)

Der Zuwachs an Löslichkeit ist sehr bedeutend; es besteht der Unterschied von den bei der entsprechenden NH_3-Verbindung be-

[1] *Gazz.* 25, 2. 423.

Nr.	Normal in Pyridin	Normal in Hg	x_1	x_2
1	0.633	0.00233		
2	1.266	0.00375	2.06	1.38
3	2.532	0.00806	3.32	2.21
4	3.165	0.01216	5.51	3.68
5	3.798	0.01815	6.61	4.40
6	5.064	0.03665	7.30	4 86

kommen Zahlen, dafs hier die Konzentration an Cl-Ionen ni(konstant ist, sondern wächst mit der Hg-Konzentration. Eine I rechnung ist nicht möglich, weil die Cl-Ionkonzentration nicht l stimmt ist; wahrscheinlich ist die Konstitution bedeutend; es wa ja die entsprechenden NH_3-Derivate bedeutend ionisiert, wie aus (grofsen Löslichkeitsherabsetzung durch Cl-Ionen hervorging. We man zur Orientierung eine praktisch vollständige Ionisation annehm wollte, würde man folgende Gleichungen bekommen:

1. $C_{Py^2HgCl_2} = k_1$;
2. $C_{Py^2HgCl_2} C^x{}_{Py} = k_{II} C_{Py_2 + x} HgCl_2$;
3. $C_{Py_2 + x} HgCl_2 = k_{III} C_{Py_2 + x} Hg^{\cdot\cdot} C^2{}_{Cl'}$.

Also

4. $C^x{}_{Py} / C_{Py_2 + x} Hg^{\cdot\cdot} C^2{}_{Cl} = K$.

Weil die Konzentration der Dipyridinverbindung praktisch ge(diejenige der höheren Pyridinverbindungen negligierbar ist, ka man anstatt 4 schreiben

5. $C^x{}_{Py} / C^3{}_{Py_2 + x} Hg^{\cdot\cdot} = k$ oder $C^x{}_{Py} / C^3{}_{Hg} = K$.

Wenn man sukzessive für zwei Konzentrationen die x-Werte berech welche Konstanten gibt, also z. B. für die Versuche 1 und 2 n der Formel $x = \frac{3(\log Hg_1 - \log Hg_2)}{\log Py_1 - \log Py_2}$, bekommt man die unter verzeichneten Werte. Wenn man dagegen annimmt, dafs die V bindungen nur als binäre Elektrolyten aber vollständig zerfall würde die Formel $\frac{C^x{}_{Py}}{C^2{}_{Hg}} = k$ gelten, was zu den unter x_2 v zeichneten Zahlen führt. Die Berechnungen können nur eine Sa zeigen, nämlich dafs unter allen Voraussetzungen die x-Werte ständig ansteigen; daher mufs man annehmen, dafs nicht (sondern mehrere höhere Pyridin-Additionsprodukte in den Lösun vorhanden sind; unter diesen Umständen erscheint eine mehr (gehende physikalisch-chemische Untersuchung weniger verheifse

Nitrate. PESCI beschreibt das Salz $(C_5H_5N)_2Hg(NO_3)_2 + 2H_2O$, welches aus warmem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiert werden kann. Ich bekam das Salz, als zu einer Lösung von 40 g $Hg(NO_3)_2$ in einem Gemisch von 60 ccm Wasser und 12 ccm verdünnter Salpetersäure 30 g reines Pyridin gesetzt worden. Die Substanz enthielt 38.55 % Hg anstatt berechnet 38.61 % Hg. — Die Löslichkeit wurde mit reinem Wasser und mit Pyridinlösungen von höchstens 10 % bestimmt. Temperatur 18.1°.

Nr.	Normal in Pyridin	Normal in Hg
1	0	0.1802
2	0.211	0.2289
3	0.422	0.2819
4	0.633	0.3365
5	0.844	0.3910
6	1.055	0.4494
7	1.266	0.5074

Auch hier ist eine sehr bedeutende Erhöhung der Löslichkeit durch Pyridin zu beobachten.

Upsala, Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1907.

Die Dissoziationstemperaturen der Manganexyde MnO_2 und Mn_2O_3 in Luft und Sauerstoff.

Von

R. J. Meyer und Kurt Rötgers.

Mit 2 Figuren im Text.

Die vorliegende Untersuchung bezweckt eine möglichst genaue Feststellung der Temperaturen, bei denen die Dissoziationsvorgänge $MnO_2 \rightleftarrows Mn_2O_3 \rightleftarrows Mn_3O_4$ sich vollziehen. Unter „Dissoziationstemperatur" wird diejenige Temperatur vorstanden, bei der der Dissoziationsdruck des Sauerstoffes gleich dem äufseren Druck wird. Eine exakte Bestimmung dieser Temperaturen ist bisher noch nicht ausgeführt worden, vielmehr lassen die in der Literatur vorliegenden Angaben über die Beständigkeitsgrenzen der Manganoxyde nur erkennen, dafs das Dioxyd in Luft „bei dunkler Rotglut" in das Sesquioxyd und dieses bei höher gesteigerter Temperatur in das Oxydoxydul übergeht. Genauer unterrichtet ist man nur über den Dissoziationsverlauf in Wasserstoff durch Arbeiten von Moissan[1] und besonders von Glaser.[2] Über die Umkehrbarkeit der Dissoziation in Luft und Sauerstoff gibt die zitierte Abhandlung von Moissan, sowie eine ausführlichere Untersuchung von Gorgeu[3] ausreichende Anhaltspunkte, worauf weiter unten Bezug genommen werden wird. Von besonderem praktischen Interesse erscheint eine genaue Feststellung des Vorganges $Mn_2O_3 \rightleftarrows Mn_3O_4$ auch im Standpunkte der analytischen Chemie aus, da eine der bekanntesten Methoden zur quantitativen Bestimmung des Mangans auf der Überführung in Mn_3O_4 beruht. Die Zuverlässigkeit dieser Methode ist

---

[1] Moissan, *Ann. chim. phys.* [5] **21** (1880), 232.

[2] Glaser, *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 1.

[3] Georgeu, *Compt. rend.* **106** (1888), 743.

mehrfach bezweifelt worden. Während FRESENIUS[1] aussagt, Mn_3O_4 werde jedes Mal bei erneutem Erhitzen dunkler, ohne sein Gewicht zu ändern, ist es nach den Erfahrungen anderer nicht leicht, ein konstantes Gewicht zu erzielen. So fand z. B. FRIEDHEIM,[2] dafs der Sauerstoffgehalt des geglühten Oxyds unter Umständen nicht der Formel Mn_3O_4 entspricht. Nach GOOCH und AUSTIN[3] soll man das geglühte Oxyd mit Salpetersäure befeuchten und noch einmal glühen. Die Hauptbedingung, um die Anwesenheit höherer Oxyde im geglühten Produkte auszuschliefsen, besteht nach den genannten Autoren darin, den Sauerstoffgehalt der Luft in der Nähe der zu glühenden Substanz durch apparative Vorkehrungen herabzudrücken. Immerhin sind derartige Vorschriften rein empirisch und darum unsicher.

Darstellung des Materiales.

Es handelte sich zunächst darum, für die Versuche absolut reines Mangandioxyd herzustellen. Wie bekannt, ist es nach den üblichen Methoden schwer, MnO_2 wasserfrei und frei von Alkali zu erhalten. Es wurde deshalb die Darstellung durch trockene Zersetzung von Mangannitrat ausgeführt. Es wurde hierbei, um ein absolut reines Präparat zu erhalten, der von BAXTER und HINES[4] bei ihrer Atomgewichtsbestimmung des Mangans beschrittene Weg befolgt. Man ging von reinem Kaliumpermanganat aus, krystallisierte dasselbe einmal aus Wasser um und reduzierte die Lösung durch Einleiten von Schwefeldioxyd. Aus dieser Lösung wurde das Mangan mit Ammoniumcarbonat gefällt. Das abgeschiedene Mangancarbonat wurde mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser sich frei von Kalium erwies, und dann in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die saure Lösung des Nitrats wurde eingedampft, entwässert und vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Es zeigte sich zunächst, dafs, wenn man auch nur einige Gramm Substanz anwandte, selbst bei tagelangem Erhitzen auf ungefähr 300° die Salpetersäure nicht völlig ausgetrieben werden konnte. Man ging daher dazu über, die Schmelze in einem Platingefäfse im elektrischen Widerstandsofen bei systematisch gesteigerter Temperatur solange zu erhitzen, bis sich in dem erhaltenen Oxyd Salpetersäure nicht mehr

---

[1] Quantitative Analyse § 78.
[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* 38 (1899), 690.
[3] *Z. anorg. Chem.* 17 (1898), 264.
[4] *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 202.

nachweisen liefs. Es ist hierbei zu bemerken, dafs die letzte Spuren von Salpetersäure mit aufserordentlicher Hartnäckigkeit fes gehalten werden. Es zeigte sich schliefslich nach einer ganze Reihe von Versuchen, dafs die absolute Vertreibung der Säure er nach längerem Erhitzen auf 500° mit Sicherheit zu erzielen ist, u ferner, dafs bei dieser hohen Temperatur Mangandioxy noch beständig ist. Die Reinheit des so erhaltenen Produkt wurde durch jodometrische Analyse kontrolliert, die in zwei Ve suchen 18.4 und 18.38 % aktiven Sauerstoff ergab, während d Berechnung 18.39 % verlangt. Das aus dem Nitrat bei 500° e haltene Dioxyd ist ein feines tief bläulich schwarzes Pulver.

Methode der Untersuchung.

Das Haupterfordernis für eine exakte Feststellung der Diss ziationstemperaturen war selbstverständlich die Erzielung von a soluten Gleichgewichten. Man weifs, dafs solche bei der Dissoziati fester Stoffe, insbesondere von Oxyden, häufig praktisch schwer e reichbar sind. Zur schnellen und sicheren Erzielung von En zuständen beim Erhitzen auf bestimmte Temperaturen hat Nern ein sehr zweckmäfsiges Instrument, die sogenannte Mikrowage, a gegeben. Ihr Vorteil besteht darin, dafs man sehr geringe Substan mengen anwenden kann, wodurch die Genauigkeit der Wägung nic beeinträchtigt wird. Man hat so eine sichere Gewähr dafür, die E zielung wahrer Gleichgewichte in kürzester Zeit zu erreichen. M dieser Mikrowage sind eine Reihe erfolgreicher Untersuchungen üb die Dissoziation fester Stoffe bereits durchgeführt worden. Es l nahe, auch für die vorliegende Untersuchung diesen Apparat verwenden. Man kam jedoch von dieser Absicht zurück, weil es unserem Falle wichtig erschien, nicht nur den Gang der Gewicht abnahme festzustellen, sondern auch die Dissoziationsprodukte analysieren. Zur Erreichung dieses Zweckes mufsten von vornhere gröfsere Substanzmengen angewandt werden. Es zeigte sich auc dafs man bei hinreichend langer Erhitzungsdauer zu tatsächlich Gleichgewichten gelangte. Hierfür sprechen die vielen Kontro bestimmungen, die jedes Mal zu demselben Endwert führten. D Versuche wurden folgendermafsen ausgeführt. Für die Erhitzu auf Temperaturen bis ungefähr 600° wurde ein kleiner, selb verfertigter zylinderförmiger Widerstandsofen benutzt, den ein ho zontales, beiderseitig offenes Rohr aus schwerschmelzbarem Gla

umgab. Die Substanz, etwa 1—2 g, befand sich in einem Porzellanschiffchen. Die Temperaturen wurden mittels eines Pyrometers von LE CHATELIER gemessen und an einem geeichten Millivoltmeter abgelesen. Hierbei befand sich die Lötstelle des Thermoelementes stets dicht über der Substanz.[1] Nach gewisser Zeit wurde das Schiffchen aus dem Ofen genommen und gewogen, und dies solange bei sukzessive gesteigerter Temperatur wiederholt, bis eine Gewichtsabnahme die Überschreitung der Dissoziationstemperatur anzeigte, worauf bis zur Erreichung der Gewichtskonstanz bei der betreffenden Temperatur weiter erhitzt wurde. War dieser Punkt erreicht, so ging man mit neuer Substanz in kleinen Temperaturintervallen zurück, um den Umwandlungspunkt mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen. Dieses Verfahren gestattete, letzteren mit einem maximalen Fehler von etwa $\pm 10^0$ zu ermitteln. Eine Wiederholung der Bestimmung führte stets zu dem gleichen Resultate. Die beste Kontrolle für die wirkliche Erreichung der Gleichgewichte lag aber darin, dafs jedes Mal nach Erzielung der Gewichtskonstanz die so erhaltenen Oxyde jodometrisch auf ihren Gehalt an aktivem Sauerstoff geprüft wurden. Hierbei wurde stets völlige Übereinstimmung zwischen der durch jodometrische Analyse und der aus der Gewichtsabnahme ermittelten Zusammensetzung gefunden. Bei Temperaturen oberhalb 600° wurde die Erhitzung in einem grofsen Widerstandsofen von HERÄUS unter Benutzung eines Porzellanrohres vorgenommen, der mit den zur Verfügung stehenden Stromverhältnissen eine Erhitzung bis auf etwa 1300° gestattete.

Die folgenden Versuche wurden mit einem Mangandioxyd ausgeführt, das nach längerem Erhitzen auf 500° den theoretischen Gehalt an aktivem Sauerstoff von 18.39 °/₀ besafs und völlig frei von Salpetersäure war. Bis 530° war keine Gewichtsabnahme zu konstatieren. Bei 530°[2] begann Sauerstoff zu entweichen. Der Übergang von MnO_2 in Mn_2O_3 vollzieht sich aber bei dieser Temperatur mit grofser Langsamkeit. Wie die folgende Tabelle zeigt, erforderten 1.5284 g MnO_2 eine Erhitzungsdauer von 86 Stunden, um vollständig in Mn_2O_3 überzugehen. Bei weiterem mehrstündigen Erhitzen auf 530° konnte keine Gewichtsabnahme mehr beobachtet werden.

[1] Durch Verschiebung der Lötstelle wurde konstatiert, dafs im ganzen Bereiche des Schiffchens Temperaturgleichgewicht herrschte.

[2] Dieser Punkt dürfte mit einer Genauigkeit von $\pm 5^0$ bestimmt sein.

1.5284 g MnO_2; $t = 580^0$.

Erhitzungsdauer in Stunden	Abnahme in g	Abnahme in %
6	0.0742	4.85
22	0.1148	7.51
50	0.1186	7.76
76	0.1226	8.02
86	0.1266 (konst.)	8.3

Die Gewichtsabnahme von 8.3 % entspricht genau dem Ü gange $MnO_2 \longrightarrow Mn_2O_3$, für den sich der Verlust von 8.29 % rechnet. Das so erhaltene Oxyd besafs nach dem Resultate jodometrischen Analyse einen Gehalt von 10.1 % an aktivem S stoff, bestand also aus absolut reinem Mangansesquioxyd. (Bere für Mn_2O_3 10.12 %.)

Bei weiterem Erhitzen erwies sich Mn_2O_3 vollständig best bis 940^0, d. h. bei sukzessiver Erhöhung der Temperatur um j ergab die jedesmalige Wägung nach etwa ein- bis zweistün Erhitzung erst bei 940^0 eine Abnahme. Dieser Temperatur wurde auch hier wiederum durch systematische Einengung von b Seiten her mit möglichster Genauigkeit festgelegt. Bei 940^0 die Substanz kontinuierlich in Mn_3O_4 über.

1.5892 g Mn_2O_3; $t = 940^0$.

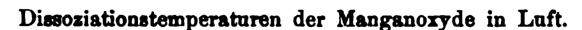
Erhitzungsdauer in Stunden	Abnahme in g	Abnahme in %
5	0.0321	2.02
8	0.0454	2.86
12	0.0492 (konst.)	3.19

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, waren für die Umwand von 1.5892 g Mn_2O_3 in Mn_3O_4 nur 12 Stunden erforderlich. Umwandlung $Mn_2O_3 \longrightarrow Mn_3O_4$ ging also, bei ungefähr glei Substanzmenge, etwa in dem siebenten Teile der Zeit vor sicl die Umwandlung $MnO_2 \longrightarrow Mn_2O_3$. Die jodometrischen Analyser gaben einen Gehalt an aktivem Sauerstoff von 6.88 %, wäh die Theorie für Mn_3O_4 6.9 % verlangt.

Bei Erhöhung der Temperatur bis auf 1300^0 fand dann k weitere Sauerstoffabgabe statt.

Umkehrbarkeit des Vorganges $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ in Luft.

Es wurde nunmehr versucht, das durch Erhitzen von MnO_2 resp. Mn_2O_3 gewonnene Mn_3O_4 in Mn_2O_3 zurückzuverwandeln. Zu diesem Zwecke wurde das Oxyd lange Zeit bei Temperaturen, die in dem Beständigkeitsbereiche von Mn_2O_3, d. h. zwischen 530 und


Dissoziationstemperaturen der Manganoxyde in Luft.

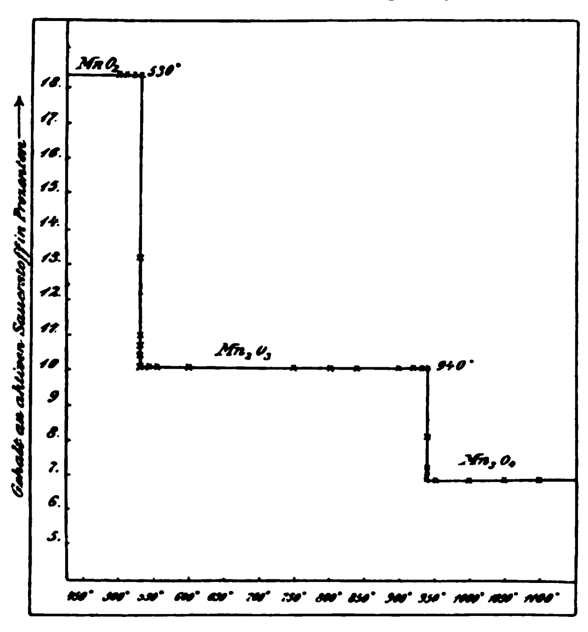


Fig. 1.

940° lagen, erhitzt, ohne dafs jedoch selbst bei mehrere Stunden währender Versuchsdauer die geringste Gewichtszunahme konstatiert werden konnte.

Wie schon aus einer Angabe von MOISSAN[1] hervorgeht, hängt die Möglichkeit der Reoxydation von Mn_3O_4 an der Luft von der Temperatur ab, der das Oxyd bei der Darstellung ausgesetzt war. So gelingt die Umwandlung $Mn_3O_4 \rightarrow Mn_2O_3$ leicht, wenn das Oxydoxydul durch Reduktion des Dioxyds im Wasserstoffstrome dargestellt wird, also bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur[2] als die Reduktion in Luft erfordert. Ähnliche Beobachtungen führt

[1] MOISSAN, *Ann. chim. phys.* [5] 21 (1880), 232.

[2] Bei 230° nach GLASER, *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 1.



auch GORGEU[1] an. Nach ihm oxydiert sich das bei dunkler Rot oder bei höherer Temperatur dargestellte Oxydoxydul unter kei Umständen an der Luft, während bei niedrigen Temperaturen MnO durch Oxydation gewonnenes Mn_3O_4 an der Luft in Mn_2 oder auch, wenn die Darstellung bei 250—300° geschah, $3MnO_2.2MnO$ übergeht. Offenbar sind demnach für die Oxydatio geschwindigkeit die verschiedenen Molekularzustände maſsgebe die das Oxyd unter dem Einflusse mehr oder weniger gesteiger Temperatur annehmen kann. Wahrscheinlich handelt es sich Polymerisationen, die einen hemmenden Einfluſs auf die Wied aufnahme des Sauerstoffes ausüben. — Jedenfalls ergibt sich, d ein durch längeres Glühen auf dem Gebläse dargestelltes Mang oxydul (Mn_3O_4) beim Erkalten an der Luft keinen Sauerstoff wie aufnimmt.

Wenn also bei der analytischen Bestimmung des Mangans Mn_3O_4 die Resultate dadurch häufig unsicher werden, daſs Sauerstoffgehalt ein wenig höher ist als dem Manganoxydoxydul e spricht, so kann das keinesfalls an einer partiellen Rückverwandlu des Oxyds liegen, sondern es muſs dieser Umstand einzig auf e ungenügende Erhitzungsdauer resp. auf eine zu niedrige Gl temperatur zurückgeführt werden. Dies kommt natürlich besond bei gröſseren Substanzmengen in Betracht.

Die vorhergehenden Versuche wurden in Luft, d. h. bei ein Sauerstoffpartialdruck von etwa $^1/_5$ Atmosphäre ausgeführt. Es schien nun von Interesse, dieselben Versuche in reiner Sauerst atmosphäre, d. h. bei einem Sauerstoffdruck von einer Atmosphä zu wiederholen. Die Art der Versuchsausführung war genau d selbe wie vorstehend geschildert; nur lieſs man durch das hitzungsrohr, welches sich in dem elektrischen Ofen befand, ei langsamen Sauerstoffstrom mit konstanter Geschwindigkeit passier der durch zwei Flaschen mit Schwefelsäure getrocknet wurde.

1.6555 g MnO_2; $t = 565°$.

Abnahme in g	Abnahme in %
0.0766	4.63
0.1226	7.41
0.1374 (konst.)	8.28

1.5181 g Mn_2O_3; $t = 1090°$.

Abnahme in g	Abnahme in %
0.0112	1.55
0.0383	2.53
0.0485 (konst.)	3.20

[1] GORGEU, *Compt. rend.* **106** (1888), 743.

zeigte sich, dafs unter diesen Umständen Mn_2O_3 bei 565°, Mn_3O_4 bei 1090° gebildet wurden.

Die jodometrischen Kontrollbestimmungen ergaben für das bei 565° erhaltene Oxyd 10.09, für das bei 1090° erhaltene 6.82 % aktiven Sauerstoff, also fast genau die für Mn_2O_3 bzw. Mn_3O_4 berechneten theoretischen Werte.

Dissoziationstemperaturen der Manganoxyde in Sauerstoff.

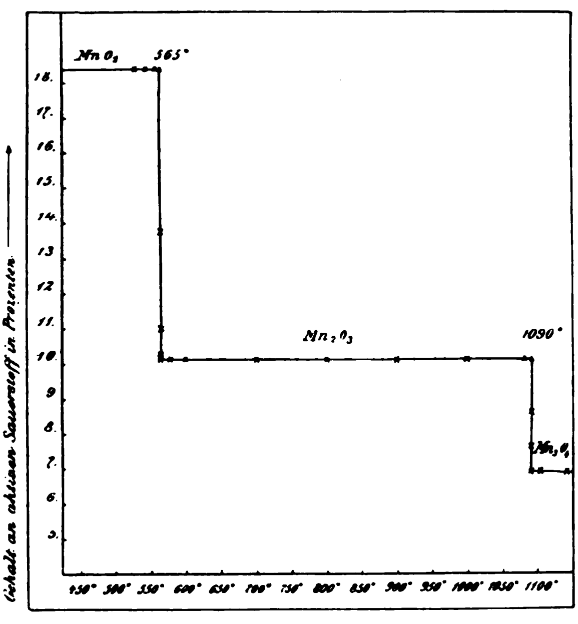


Fig. 2.

Die Dissoziationstemperatur von MnO_2 wird also durch den Übergang von Luft- zu Sauerstoffatmosphäre um 565—530 = 35°, die des Mn_2O_3 um 1090—940 = 150° erhöht.

Umkehrbarkeit des Vorganges $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ in Sauerstoff.

Erhitzt man MnO_2 oder Mn_2O_3 hinreichend lange Zeit im Sauerstoffstrome auf 1090°, so bildet sich, wie die vorherstehenden Versuche gezeigt haben, Mn_3O_4. Bezüglich der Umkehrbarkeit dieses Prozesses wurde nun folgendes beobachtet: Entfernte man das im Ofen auf über 1090° erhitzte und vollständig umgewandelte Oxyd (Mn_3O_4) bei dieser Temperatur aus dem Ofen und liefs es an der Luft abkühlen, so

nahm das Oxyd keinen Sauerstoff auf, verhielt sich also genau s wie das in Luft erhitzte Produkt. Liefs man es aber im Ofen unte Durchleiten von Sauerstoff erkalten, so gelang eine vollständig Rückverwandlung in Mn_2O_3.

Bei Temperaturen welche in dem Existenzbereich von Mn_2C liegen, wurde die Substanz (Mn_3O_4) solange der Einwirkung de Sauerstoffes ausgesetzt, bis sich allmählich völlig Mn_2O_3 zurücl gebildet hatte. Die folgende Tabelle illustriert diese Tatsache.

1.8549 g Mn_3O_4; t = 900—650°.

Zunahme in g	Zunahme in %
0.0174	0.93
0.0396	2.1
0.0543	2.9
0.0595 (konst.)	3.2

Diese Zunahme von 3.2 % entspricht dem Übergange Mn_3O_4 — Mn_2O_3 absolut genau. Eine weitere Aufnahme von Sauerstoff w bei niedrigeren, im Existenzbereiche von MnO_2 liegenden Temperatur auch bei stundenlangem Erhitzen im Sauerstoffstrome nicht zu b obachten.

Dafs der Übergang $Mn_3O_4 \rightarrow Mn_2O_3$ in Sauerstoffatmosphä leicht erfolgt, ist von SCHNEIDER[1] zuerst beobachtet worden.

Zusammenfassung.

Es wurden die Dissoziationstemperaturen von MnO_2 und Mn_2 in Luft- und Sauerstoffatmosphäre gemessen. Hierbei ergab sic

	Luft	Sauerstoff
$MnO_2 \longrightarrow Mn_2O_3$	530°	565°
$Mn_2O_3 \longrightarrow Mn_3O_4$	940	1090

Der Vorgang $Mn_2O_3 \rightleftarrows Mn_3O_4$ ist in Sauerstoffatmosphäre praktis umkehrbar. Bei der analytischen Bestimmung des Mangans a Mn_3O_4 erhält man stets ein dem Oxydationsgrade von Mn_3O_4 gen entsprechendes Oxyd, wenn man lange genug auf eine Temperat erhitzt, die oberhalb 940° liegt. Eine nachträgliche Wiederaufnahm von Sauerstoff findet beim Abkühlen an der Luft nicht statt.

[1] SCHNEIDER, *Pogg. Ann.* 107 (1859), 605.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Dezember 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1907.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

LX.

Über die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Blei und Cadmium.

Von

ALFRED G. C. GWYER.

Mit 8 Figuren im Text und 4 Tafeln.

Einleitung.

Vollständige Zustandsdiagramme liegen schon über die Legierungen des Aluminiums mit Natrium[1], Kalium[2], Magnesium[3], Zink[4], Silber[5], Antimon[6], Gold[7], Thallium[8], Zinn und Wismut[9] vor. Das Verhalten des Aluminiums zu Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Blei und Cadmium ist auch schon mehrfach untersucht worden, indessen sind Zustandsdiagramme nur für Aluminium mit Kupfer, Eisen und Kobalt veröffentlicht worden. Doch auch bei diesen drei Metallen sind die vorliegenden Zustandsdiagramme entweder nicht vollständig oder durchaus nicht einwandsfrei. Infolgedessen wiederholte ich die Untersuchungen der Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, deren kupferreichere Glieder ein besonderes technisches Interesse beanspruchen und die des Eisens und Kobalts, und schloſs an diese wiederholten Untersuchungen die bisher noch nicht ausgeführte Untersuchung der Legierungen des Aluminiums mit Nickel, Blei und

[1] C. H. MATHEWSON, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 192.
[2] D. P. SMITH, *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 112.
[3] G. GRUBE, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 225.
[4] E. S. SHEPHERD, *Journ. Phys. Chem.* **9** (1905), 504.
[5] G. J. PETRENKO, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 49.
[6] G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 48 (1905), 53.
[7] C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE, *Phil. Trans.* **194** A (1900), 201.
[8] F. DOERINCKEL, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 188.
[9] A. G. C. GWYER, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 311.

Cadmium. Ich bediente mich bei dieser Untersuchung der vo Herrn Prof. G. TAMMANN[1] ausgebildeten Methode der thermisch Analyse, deren Ergebnisse ich durchweg durch Ausführung ein mikroskopischen Untersuchung der Legierungen vervollständigte.

Kupferaluminium.

Bei meinen ersten Versuchen wurden abgewogene Mengen v Kupfer und Aluminium in kleinen hessischen Tiegeln mittels ein Gebläses im Kohlensäurestrom zusammengeschmolzen, gut durc gerührt, darauf mit einer Schicht von Holzkohlenpulver bedeckt u der Abkühlung überlassen.

Die nach diesem Verfahren bestimmten Abkühlungskurv stimmten aber, besonders zwischen 40—75 % Kupfer bei derselb Legierung nicht überein, weil sich die Konzentration durch O dation des Aluminiums änderte, und weil Häute von Al_2O_3 Herstellung einer homogenen Schmelze verhinderten. Aus dies Grunde entschloſs ich mich, von einer 65 %igen Legierung aus gehen und die Legierungen von 0—70 % Kupfer in schwer schme baren Jenenser Glasröhren durch Hinzufügung von Kupfer re Aluminium zur Legierung von 65 % Kupfer herzustellen. Zu dies Zwecke wurden 1.5 kg der 65 %igen Kupferlegierung durch Z sammenschmelzen der beiden betreffenden Metalle in einem groſs hessischen Tiegel, der in einem Koksofen erhitzt wurde, dargeste Der Kupfergehalt in verschiedenen Teilen der so erhaltenen I gierung wurde mittels einer Lösung von Kaliumjodid und ei normalen Natriumthiosulphatlösung titrimetrisch bestimmt. Di analytischen Bestimmungen zeigten, daſs der groſse Regulus an d verschiedenen Stellen 64.9, 64.7 und 64.8 % Kupfer enthielt. A dieser Legierung wurden je 5 ccm der Legierungen von 70—0 Kupfer durch Zusatz von Kupfer, resp. Aluminium, zur 65 %ig Legierung in Jenenser Glasröhren, durch welche ein Wass stoffstrom hindurchgeleitet wurde, zusammengeschmolzen und Abkühlungskurven der homogenen Schmelzen nach dem Erhitzen 800° aufgenommen, indem ich die Temperatur bis 450° verfolg

Die Versuchsanordnung war die von GRUBE[2] beschriebe Von den kupferreicheren Legierungen wurden je 3.5 ccm in P zellanröhren im elektrischen Ofen in einer Stickstoffatmosphäre

---

[1] G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 303; **45** (1905), 24; **47** (1905),

[2] G. GRUBE, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 117.

Kupfer und der Legierung mit 35 % Aluminium zusammengeschmolzen; auch hierbei war ein merklicher Abbrand nicht zu konstatieren. Schliefslich wurden je 12.5 ccm der Legierungen mit 77.5—55 % Kupfer in glasierten Porzellanröhren über dem Gebläse aus der Legierung mit 65 % Kupfer und Kupfer resp. Aluminium in einer Wasserstoffatmosphäre zusammengeschmolzen.

Wenn man in dieser Weise arbeitete, so stimmten die nacheinander aufgenommenen Abkühlungskurven derselben Legierungen, deren Bestimmung immer wiederholt wurde, gut miteinander überein.

In folgender Tabelle sind die auf die Skala des Luftthermometers reduzierten Mittelwerte der Temperaturen des Beginns der Krystallisation, der eutektischen Haltepunkte sowie ihre Zeitdauer, welche auf die Gewichtseinheit reduziert ist, angegeben. Aufserdem findet man auch noch die Temperaturen des Endes der Krystallisation, welche auf den Abkühlungskurven mit Krystallisationsintervallen im allgemeinen deutlich ausgeprägt waren. Nur bei den aluminiumreichen Legierungen mit 0—4 % Kupfer war das Krystallisationsintervall auf den Abkühlungskurven nicht deutlich ausgeprägt, deshalb bediente ich mich hier zur Bestimmung des Endes der Krystallisation des von G. Tammann[1] angegebenen Verfahrens. Die Kurve des Beginns der Krystallisation besteht aus den fünf Ästen *AB*, *BCD*, *DE*, *EF*, *FG* und weist folgende charakteristische Punkte auf: den Schnittpunkt *B* bei 88.5 % Kupfer, ein Maximum bei 87.6 % Kupfer, zwei Knicke *D* und *E* bei 56 und 45 % Kupfer und schliefslich einen eutektischen Punkt *F* bei 32.5 % Kupfer. Das Ende der Krystallisation solcher Schmelzen, aus denen sich nur Mischkrystalle ausscheiden, wird durch die unterhalb der Schmelzkurven verlaufenden Kurvenäste bestimmt. Dieselben geben gleichzeitig, angenähert, die Zusammensetzung des Mischkrystalles an, welcher sich bei einer bestimmten Temperatur mit der Schmelze im Gleichgewicht befindet.

Betrachten wir zuerst das Gebiet der kupferreicheren Legierungen zwischen 100—87.6 % Kupfer *ABC* (Figg. 1 u. 1a). Die Kurve des Beginnes der Krystallisation sinkt vom Schmelzpunkte des reinen Kupfers zum Punkte *B* bei 88.5 % Kupfer und steigt dann wieder bis zum Maximum *C* bei 1050° und 87.6 % Kupfer. Zwischen 100—91.5 % Kupfer weisen die Abkühlungskurven kurze Krystalli-

[1] G. Tammann, Über die Anwendung der thermischen Analyse III; *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 289.

Tabelle 1.

Gewichts-% Cu (abgewogen)	Gewichts-% Al (abgewogen)	Ausscheidung einer Krystallart: Beginn d. Krystallisat.	Ausscheidung einer Krystallart: Ende d. Krystallisat.	Temp. des 1. Haltepunktes in ° C	Zeit des 1. Haltepunktes in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes in ° C	Zeit des 2. Haltepunktes in Sek.	Temp. des 3. Haltepunktes in ° C	Z… des 3. Ha… punkte in
Reines Cu		1084							
98	2	1080	1070						
95.5	4.5	1070	1056						
92.5	7.5	1056	1044						
91.4	8.6	1052	1036						
91	9.0	?	—	1036					
90.5	9.5	?	—	1038					
89	11	?	—	1040					
88.5	11.5	1038	—						
88	12	1042	—						
*87.6	12.4	1050	—						
84	16	1044	1033						
81	19	1017	980						
*77.5	22.5	956	924						
*75	25	910	880						
72	28	852	684						
70	30	807	—	626	20	585	—		
*67.5	32.5	758	—	623	15	587	50		
64.8	35.2	728	—	625	10	589	110		
60	40	666	—	—	—	588	200		
57	43	626	—	—	—	589	290		
*55	45	613	—	—	—	590	340		
54	46	606	—	—	—	590	360		
51	49	598	—	—	—	590	290	540	
50	50	595	—	—	—	590	230	545	
48	52	?	—	—	—	588	180	545	
45	55	—	—	—	—	588	50	543	
42	58	583	—	—	—	—	—	544	1
40	60	573	—	—	—	—	—	544	1
37.5	62.5	564	—	—	—	—	—	543	2
35	65	556	—	—	—	—	—	544	2
32.5	67.5	—	—	—	—	—	—	544	3
30	70	561	—	—	—	—	—	544	2
25	75	587	—	—	—	—	—	540	2
20	80	601	—	—	—	—	—	542	1
10	90	628	—	—	—	—	—	542	
5	95	646	—	—	—	—	—	?	
3	97	649	587	—	—	—	—	—	
2	98	651	628	—	—	—	—	—	
1	99	655	?	—	—	—	—	—	
Reines Al		657	—	—	—	—	—	—	

Die mit einem * bezeichnete Versuche wurden in grofsen Porzellanrö mit gröfseren Mengen von 60—90 g wiederholt.

sationsintervalle auf, und dementsprechend konnte auch mikroskop konstatiert werden, dafs diese Legierungen aus unter sich un sich homogenen Polyedern bestehen. Zwischen 91.5—88.5 % Ku haben die Schmelzen bei grofser Abkühlungsgeschwindigkeit (

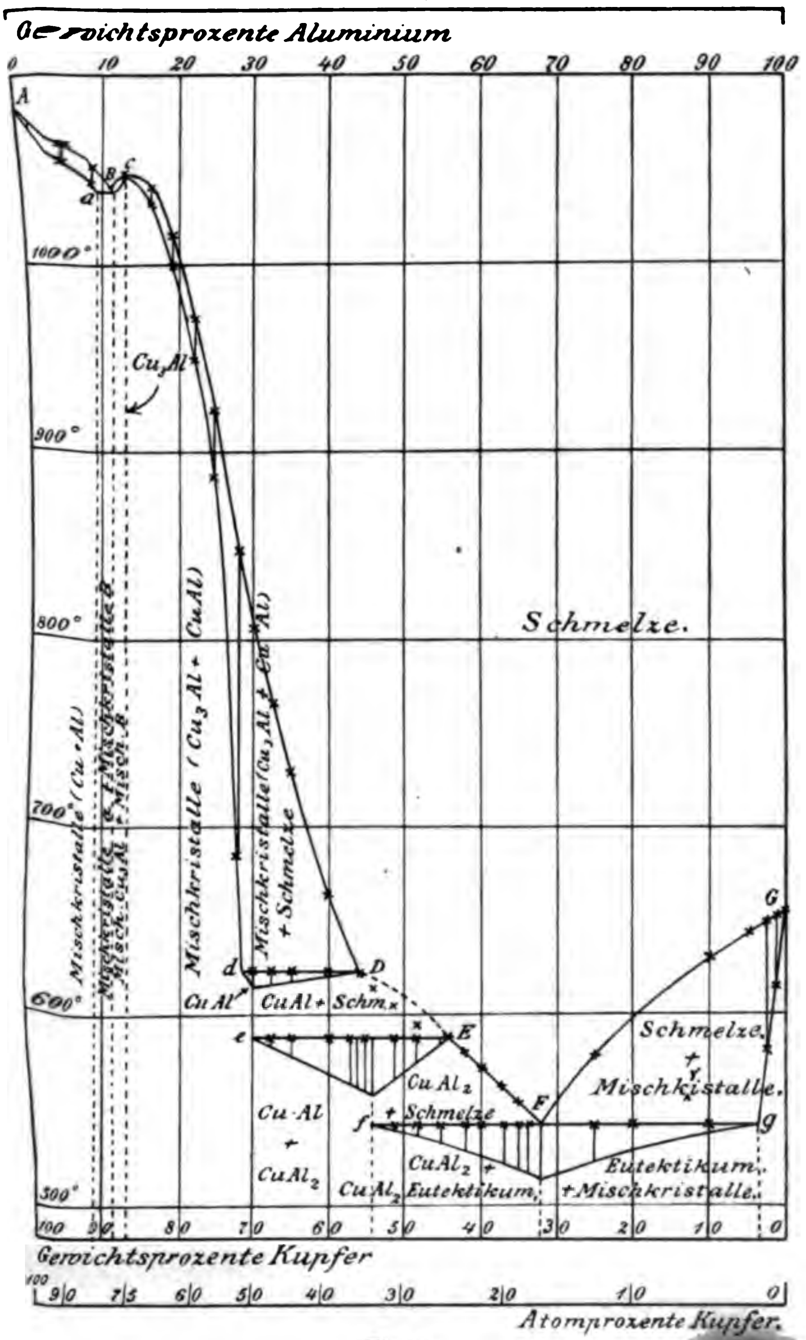

Al - Cu.
Gewichtsprozente Aluminium
Schmelze.
Cu₃Al
Mischkristalle (Cu₃Al + CuAl)
Mischkristalle (Cu₃Al + CuAl) + Schmelze
CuAl + Schm.
Cu-Al + CuAl₂
CuAl₂ + Schmelze
CuAl₂ + Eutektikum
Schmelze + Mischkristalle
Eutektikum + Mischkristalle
Gewichtsprozente Kupfer
Atomprozente Kupfer.

Fig. 1.

pro Sek.) nur einen Haltepunkt bei 1036—1040°, wenn ab Abkühlungsgeschwindigkeit auf 1.4° pro Sekunde verringert so waren bei der Legierung mit 91 % Kupfer die Wärmeeffek primären Ausscheidung und der sekundären Krystallisation d zu unterscheiden. Es folgt also aus den thermischen Untersuch wenn auch nicht mit grofser Sicherheit, die Existenz einer Misc lücke; die G dieser Mischung werden durch skopische Unte ungen der Legie zu 91.5 und 8 Kupfer bestimmt Legierung mit 8 Kupfer war ga mogen und besta unter sich hom Polyedern, währ der Legierung mi Kupfer (Fig. 1, Ta neben langen Kı nadeln erheblich gen von einer z Krystallart zu erl

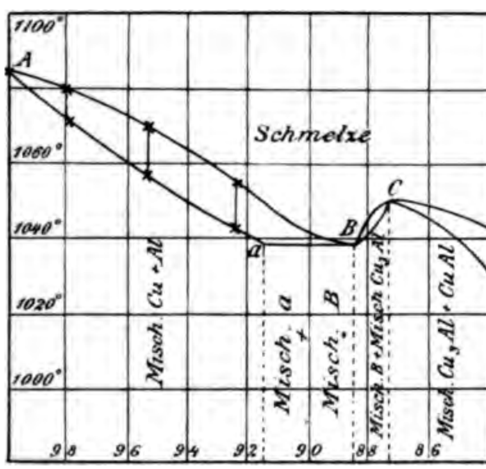


Fig. 1a.

waren. Diese Legierung mit 89 % Kupfer bleibt unveränder dem Erhitzen während sechs Stunden bei 800°. Dasselbe auch betreffs der Legierung mit 90.5 % Kupfer festgestellt w während die Legierung mit 91.4 % Kupfer, welche vor dem nieren nicht homogen war (Fig. 2), nach dem Erhitzen au während sechs Stunden aus unter sich homogenen Polyede stand. Die beiden Krystallarten in Legierungen mit 91 88.5 % Kupfer unterscheiden sich, da der Kupfergehalt des gesä Mischkrystalls *A* etwa 91.5 % Kupfer und der des gesättigten krystalles *B* etwa 88.5 % Kupfer beträgt, nur wenig betreff Färbung voneinander. Am besten traten noch die Unters dieser beiden Krystallarten beim Ätzen entweder mit konzent Salpetersäure oder mit ammoniakalkalischer Lösung von K chlorür zutage.

In Legierungen von 91.5—88.5 % Kupfer sind nur zwei Kı arten vorhanden, eine primär ausgeschiedene, welche von

anderen in sich homogenen Krystallart umgeben ist. An dieser zweiten Krystallart ist eine eutektische Struktur auch bei 300facher Vergröfserung nicht zu erkennen. Diesem Umstand ist im Diagramm Figg. 1 und 1a Rechnung getragen. Bei *C* hat die Kurve des Beginnes der Krystallisation ein Maximum und bei *B* ein Minimum. Die Krystallisation der Schmelzen von 91.5—88.5 % Kupfer würde sich dann in folgender Weise vollziehen. Nach Ausscheidung eines Mischkrystalles der Reihe *Aa* würde sich bei fallender Temperatur die Konzentration des ausgeschiedenen Mischkrystalles bis zum Punkte *a* ändern. Wenn das Mischkrystall die Zusammensetzung *a* angenommen hat, so entspricht die Zusammensetzung der Schmelze dem Punkte *B*. Nun krystallisiert die Schmelze *B*, da ihre Zusammensetzung einem Maximum auf der Kurve des Beginnes der Krystallisation entspricht, wie eine chemische Verbindung. Infolgedessen wird der gesättigte Mischkrystall *a* bei weiterer Entziehung von Wärme aus der Schmelze von einer einzigen in sich homogenen Krystallart umgeben. Das Resultat der Krystallisation entspricht also den mikroskopischen Beobachtungen und widerspricht nicht den thermischen Beobachtungen.

Von 88.5 % Kupfer steigt mit wachsendem Aluminiumgehalt die Temperatur des Beginnes der Krystallisation von 1038° bis auf 1050°, um bei weiterem Aluminiumzusatz wieder zu fallen. Da die Legierung mit 87.6 % Kupfer nicht nur aus unter sich homogenen Polyedern (Fig. 3) besteht, sondern auch bei einer bestimmten Temperatur vollständig krystallisiert, was mit dem Umstande übereinstimmt, dafs ihre Temperatur des Beginnes der Krystallisation die Maximale des benachbarten Konzentrationsgebietes ist, so darf man, da ihre Zusammensetzung der einfachen Formeln Cu_3Al entspricht, diese Legierung als eine chemische Verbindung betrachten. Diese Verbindung Cu_3Al nimmt im festen Zustande nur bis zu 1 % Kupfer, aber bis zu 16 % Aluminium auf, wodurch eine Reihe von Mischkrystallen von 88.5 bis zu 71 % Kupfer entsteht. Die Farbe dieser Legierungen ändert sich allmählich von goldgelb in silberweifs. Die Krystallisationsintervalle auf den Abkühlungskurven waren mit Ausnahme des Intervalles auf der Abkühlungskurve mit 72 % Kupfer deutlich ausgeprägt und die Struktur der Legierungen bis zu 75 % Kupfer war durchaus homogen, nur in den Legierungen zwischen 75—71 % war die Gegenwart von Schichtkrystallen zu konstatieren. Beim Erhitzen auf 600° während dreifsig Stunden wurden auch die Legierungen mit 75, bezw. 72 % Kupfer vollständig homogen, die

mit 70 % Kupfer wurde aber nicht vollständig homogen. Infolgedessen mufs die Konzentration des Endgliedes dieser Reihe vo Mischkrystallen zwischen 72 und 70 % Kupfer, also rund bei 71 % Kupfer liegen.

Bei 625° reagiert das gesättigte Mischkrystall (*d*) mit de Schmelze *D* unter Bildung der Verbindung CuAl. Denn bei diese Temperatur finden sich auf den Abkühlungskurven der Legierunge von 70 bis 56 % Kupfer allerdings wenig ausgeprägte Haltepunkte Um die Zeitdauer dieser Haltepunkte in ihrer Abhängigkeit von de Konzentration sicherer zu bestimmen, wurden mit erheblich gröfsere Mengen, nämlich mit 12.5 ccm, Abkühlungskurven der Legierunge aufgenommen. Dabei ergab sich, dafs die Zeitdauer dieser Haltepunkte von 56 bis zu 70 % Kupfer deutlich zunimmt, deshalb muf die Zusammensetzung der fraglichen Verbindung, welche sich au dem gesättigten Mischkrystall *d* und der Schmelze *D* bildet, vo der Zusammensetzung des gesättigten Mischkrystalles *d* nur weni unterschieden sein. Hiermit stimmt auch die Tatsache überein dafs die Zeitdauer der Haltepunkte bei 590° bei der Legierun mit 70 % Kupfer verschwindet, dementsprechend ist auf Grundlage der thermischen Daten jener Verbindung die Formel CuAl, welche 70.12 % Kupfer verlangt, zuzuschreiben. Auch die Beobachtungen über die Struktur dieser Legierungen und ihre Änderungen beim Exponieren auf 600° entsprechen der Auffassung, dafs sich bei 625° aus der Schmelze *D* und dem gesättigten Mischkrystall *d* die Verbindung Cu_3Al bildet. Erhitzt man die Legierung mit 70 % Kupfe acht Stunden lang auf 600°, so erhält man die Fig. 4 dargestellte Struktur. In den dunkel geätzten Krystalliten der Verbindung CuAl sieht man dunkle Punkte, welche wahrscheinlich Reste des gesättigten Mischkrystalles *d* sind, die mit dem hellen Strukturelemente der Verbindung $CuAl_2$ noch nicht in Wechselwirkung getreten sind. Erhitzt man dieselbe Legierung noch längere Zeit, nämlich 30 Stunden, au 600°, so nimmt die Menge der hellen Verbindung $CuAl_2$ deutlich ab, so dafs die Legierung, wie erwähnt, fast vollständig homogen wird.

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation der Verbindung CuAl (*DE*) sollte in der Weise zu der Konzentrationsachse verlaufen, wie es die gestrichelte Kurve *DE* andeutet. In der Tat liegen aber die Punkte, welche die gefundenen Temperaturen des Beginnes der Krystallisation angeben, auf einer Kurve, deren Verlängerungen wenn man nicht besondere Unregelmäfsigkeiten im Verlauf derselben annehmen will, über die Kurven *DC* und *EF* fallen würden. Diese

Lage der Temperaturen des Beginnes der Krystallisation ist um so merkwürdiger, als hier keine Unterkühlungen auftreten, welche die Lage dieser Punkte zu niedrigeren Temperaturen verschieben können.

Bei 590° bildet sich aus der Schmelze *E* und der Verbindung CuAl die Verbindung $CuAl_2$. Die Zusammensetzung dieser Verbindung war besonders leicht genau festzustellen, weil ihre Bildungswärme recht erheblich ist. Das Maximum der Zeitdauer bei 590° liegt bei 54.0 % Kupfer, die Formel $CuAl_2$ verlangt 53.99 % Kupfer. Hiermit stimmt auch der Umstand überein, dafs die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 544° bei der Legierung mit 54.0 % Kupfer gleich Null wird. Diese Folgerungen wurden durch die Struktur der Legierungen durchaus bestätigt. Zwischen 70—45 % Kupfer bestehen die Legierungen aus zwei Krystallarten, nämlich aus der primär ausgeschiedenen Verbindung CuAl und der sekundär gebildeten Verbindung $CuAl_2$. In Fig. 5 Taf. XII sieht man die Verbindung CuAl als dunkle Körner, umgeben von einer durchaus homogenen Grundmasse der Verbindung $CuAl_2$. Die Legierung mit 54.0 % Kupfer enthielt, wie zu erwarten, nur eine Art von Krystallen.

Von 45 % Kupfer (*E*) an fällt die Schmelzkurve fast geradlinig bis zum eutektischen Punkte *F* bei 32.5 % Kupfer. Hier scheidet sich die Verbindung $CuAl_2$ als primärer Konstituent aus, und zwar längs der Linie *EF*. In den Schliffen zwischen 54 bis 32.5 % Kupfer läfst sich die Verbindung $CuAl_2$ in einer mit vermindertem Kupfergehalt wachsenden eutektischen Grundmasse erkennen. In Fig. 6 sind die weifsen Krystalle der Verbindung $CuAl_2$ von einer eutektischen Grundmasse umgeben.

In Fig. 7 (32.5 % Kupfer) haben wir ein Bild des reinen Eutektikums selbst. Der helle Konstituent ist die Verbindung $CuAl_2$ und der dunkle das gesättigte Mischkrystall *g*, der 4 % Kupfer enthält. Die genaue Zusammensetzung dieses Eutektikums wurde durch Interpolation aus den Zeitdauern bestimmt und auch durch die mikroskopische Untersuchung bestätigt. Von dem eutektischen Punkte *F* steigt die Kurve des Beginnes der Krystallisation bis zum Schmelzpunkte des reinen Aluminiums. Dementsprechend enthalten diese Legierungen neben einem primär gebildeten aluminiumreichen Strukturelement noch ein Eutektikum, in dem die helle Verbindung $CuAl_2$ auftritt (Fig. 8). Doch krystallisiert aus diesen Schmelzen nicht reines Aluminium, sondern eine Reihe von aluminiumreichen



Mischkrystallen, was sowohl aus der Struktur der aluminiumreichen Legierungen, als auch aus dem Umstande folgt, dafs auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 2 und 3 % Kupfer Intervalle gefunden wurden. Die Zusammensetzung des gesättigten Mischkrystalls *g* dieser Reihe wurde auf folgende Weise ermittelt. Legierungen von den Zusammensetzungen 1, 2, 3 und 5 % Kupfer wurden durchschnitten und eine Hälfte derselben auf 525—530° während zwölf Stunden erhitzt. Beim Vergleich der Struktur der beiden Hälften ergab sich, dafs dieselben bei der Legierung mit 1 % Kupfer durchaus homogen waren, bei den Legierungen mit 2 resp. 3 % Kupfer enthielt der nicht exponierte Teil der Legierungen noch geringere Mengen von Eutektikum, während der auf 530° erhitzte Teil vollständig homogen geworden war. Da ein solches Homogenisieren bei der Legierung mit 5 % Kupfer nicht gelang, so ist die Konzentration des gesättigten Mischkrystalles *g* zwischen 3—5 % Kupfer, also bei 4 % Kupfer, anzunehmen.

Nachdem ich die Resultate meiner Untersuchungen beschrieben habe, mufs ich noch auf die Resultate anderer, welche sowohl unter sich als auch mit meinen Resultaten zum Teil in Widerspruch stehen, näher eingehen.

Die Kupfer-Aluminiumlegierungen sind in den letzten Jahren der Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, und mehrere Kurven des Beginnes der Krystallisation sind veröffentlicht worden.

Im Jahre 1895 veröffentlichte H. Le Chatelier[1] eine Kurve der Temperaturen des Beginnes der Krystallisation, auf der er zwei Maxima bei 50 und 87 % Kupfer und drei Minima bei 34, 54 und 92 % Kupfer fand. Hieraus schlofs er, dafs Kupfer und Aluminium wenigstens zwei Verbindungen miteinander — $CuAl_2$ bezw. Cu_3Al — bilden, und dafs wahrscheinlich eine dritte Verbindung existiert, deren Zusammensetzung in der Nähe der Verbindung, die der Formel CuAl entspricht, liegt. In seinem Diagramm lag aber das Maximum, das der Verbindung $CuAl_2$ entsprach, nicht bei 54 % Kupfer, sondern bei 50 % Kupfer, und er glaubte, dafs diese Abweichung durch die Bildung von Mischkrystallen verursacht wäre. Wie wir später sehen werden, liegt aber bei 50 % Kupfer in der Tat kein Maximum, sondern die Verbindung $CuAl_2$, die wirklich existiert, zerfällt beim Erhitzen bei 588° in eine Schmelze und Krystalle der Verbindung CuAl.

[1] H. Le Chatelier, *Bull. Soc. d'Enc.* 1895, 569 und Contribution a l'étude des alliages (Paris) 1901, S. 63. 421. 441.

L. GUILLET[1] stellte Kupfer-Aluminiumlegierungen aluminothermisch aus Kupferoxyd her und isolierte durch passende Behandlung der so enthaltenen Legierungen mit verschiedenen Säuren die folgenden Verbindungen Cu_3Al, CuAl, $CuAl_2$.

1902 veröffentlichten W. CAMPBELL und J. A. MATHEWS[2] ein Diagramm der Kupfer-Aluminiumlegierungen. Sie fanden auf der Kurve des Beginnes der Krystallisation ebenfalls wie LE CHATELIER zwei Maxima bei 48 bezw. 87.6 % Kupfer, die den Verbindungen Cu_2Al_5 und Cu_3Al entsprachen und drei Minima bei 34, 56 und 93 % Kupfer. Das erste dieser Maxima entsprach einem Eutektikum, das bei 535° von 10 bis zu 48 % Kupfer reichte. Aufserdem beobachteten sie noch kleinere Wärmeeffekte zwischen 0—10 % Kupfer bei 535°, zwischen 55—67 % Kupfer bei 580°, zwischen 60—68 % Kupfer bei 640°, und schliefslich zwischen 73—85 % Kupfer bei ungefähr 880°, über deren Ursachen sie sich nicht geäufsert haben.

Die zwischen 0—10 % Kupfer bei 535° gefundenen Wärmeeffekte sind eine Fortsetzung des Eutektikums, welches, wie festgestellt ist, von 54—4 % Kupfer reicht. Die Wärmeeffekte bei 580° fand ich genauer bei 588—590° und zwar erstreckten sich diese Wärmeeffekte von 45—70 % Kupfer. Der von CAMPBELL bei 640° gefundene Wärmeeffekt entspricht offenbar dem von mir bei 625° gefundenen, dessen Grenzen ich zu 56—71 % Kupfer bestimmte. Nur den von CAMPBELL bei 880° gefundenen Wärmeeffekt konnte ich nicht wieder finden, obwohl ich in dem betreffenden Konzentrationsgebiete die Abkühlungskurven von Schmelzen mit je 12.5 ccm bestimmte. Späterhin hat CAMPBELL[3] durch mikroskopische Untersuchungen Resultate über die Struktur des Kupfer-Aluminium Legierungen erhalten, welche den meinigen viel näher kommen, als die Resultate der thermischen Untersuchungen von CAMPBELL und MATHEWS. Er fand erstens die Gegenwart eines Eutektikums, welches sich offenbar bei 544° gebildet hat.

Ferner gibt CAMPBELL an, dafs die Legierung mit 48 % Kupfer, für welche er zuerst einen maximalen Schmelzpunkt zu konstatieren geglaubt hatte, nicht homogen ist, sondern dafs die Legierung mit 54 % Kupfer aus einer einzigen Krystallart besteht. Es liegt also auf der Hand, dafs die Autoren, welche ein Maximum auf der Kurve

---

[1] L. GUILLET, *Bull. Soc. d'Enc.* [2] 1902, 236.

[2] W. CAMPBELL u. J. A. MATHEWS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 24 (1902), 253.

[3] W. CAMPBELL, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 26 (1904), 1290.

des Beginnes der Krystallisation bei etwa 50 % Kupfer gefunden haben, sich geirrt haben müssen, denn nach übereinstimmender Angabe aller derjenigen, welche die Kupfer-Aluminiumlegierungen untersucht haben, besteht die Legierung mit 54 % Kupfer aus einer einzigen Krystallart.

Ferner bemerkte CAMPBELL in den Schliffen mit 54—78 % Kupfer in Form von Dendriten oder unregelmäfsiger Massen eine neue Krystallart. Diese Krystallart entspricht offenbar der Verbindung CuAl. Schliefslich gibt CAMPBELL an, dafs die Legierungen mit 78—83 % Kupfer homogen waren, dafs sie von 83—90 % Kupfer aus zwei Krystallarten bestanden und von 90—100 % Kupfer vollständig homogen waren. Hätte CAMPBELL die Legierungen von 71—78 % Kupfer zu homogenisieren versucht, so hätte er wohl in Übereinstimmung mit mir gefunden, dafs durch Erhitzen auf 600° auch die Legierungen zwischen 71—78 % Kupfer homogen werden. Die Nichtübereinstimmung in Angaben von CAMPBELL und mir betreffs der Mischungslücke bei 1038° kann wohl nur darauf zurückgeführt werden, dafs CAMPBELL bei der Herstellung seiner Legierungen den so leicht eintretenden Verlust an Aluminium nicht vermieden hat. Irgendwelche Angaben, in welcher Weise CAMPBELL den Aluminiumabbrand vermieden hat, sind in seinen Abhandlungen nicht zu finden.

Im folgenden Jahre (1905) erschien ein vollständiges Zustandsdiagramm von L. GUILLET.[1] Dieses Zustandsdiagramm steht in folgenden Hauptpunkten mit der Erfahrung in Widerspruch. Aus dem Zustandsdiagramm von GUILLET folgt erstens, dafs Aluminium mit Kupfer eine Reihe von Mischkrystallen von 0—25 % Kupfer bildet. Dieser Angabe widersprechen alle anderen Beobachter. CAMPBELL gab die Löslichkeit von Kupfer in krystallinischem Aluminium zu 2 % Kupfer an, CARPENTER und EDWARDS zu 5 % Kupfer, während ich dieselbe zu 4 % Kupfer finde.

Ferner müfsten nach GUILLETS Diagramm die Legierungen von 40—55 % Kupfer aus einer Reihe von Mischkrystallen bestehen; doch sowohl von CARPENTER und EDWARDS als auch von mir wurde konstatiert, dafs diese Legierungen immer aus zwei deutlich verschiedenen Krystallarten bestehen. Ferner sollten nach GUILLET die Legierungen von 60—84.5 % Kupfer aus unter sich homogenen

---

[1] L. GUILLET, *Compt. rend.* [1] **141** (1905), 464; *Révue de Métallurgie* **1905**, 568.

Mischkrystallen bestehen. Diese Angabe steht aber sowohl mit den Angaben von CAMPBELL als mit meiner im Widerspruch, da die fragliche Reihe von Mischkrystallen nur von 71—88.5 % Kupfer reicht. Bei 70 % Kupfer sollen nach GUILLET die Schmelzen ohne Änderung ihrer Zusammensetzung als Verbindung CuAl krystallisieren. Wenn das der Fall wäre, so müſste die Tangente an der Kurve des Beginnes der Krystallisation in diesem Punkte nach einem bekannten Satz von GIBBS horizontal sein, was aber bei dem von GUILLET gegebenen Verlauf der Kurve des Beginnes der Krystallisation nicht eintritt. Bei den Legierungen zwischen 84.5—91.4 % Kupfer glaubte GUILLET durch Abschreckungen, bei 750° einen Zerfall der oberhalb 750° homogenen Mischkrystalle nachgewiesen zu haben. Bei 490° und 150° sollen noch weitere Umwandlungen eintreten. Bei den beiden höheren von GUILLET angegebenen Temperaturen habe ich thermische Effekte nicht beobachten können, sondern ich fand eine Mischungslücke zwischen 88.5—91 % Kupfer, auf deren Existenz die Vorgänge bei der Krystallisation aus den Schmelzen hingewiesen und welche durch die mikroskopischen Befunde festgestellt wurden.

Nach Abschluſs meiner Arbeit erschien eine umfangreiche Untersuchung der Herren CARPENTER und EDWARDS[1] über Kupfer-Aluminiumlegierungen. Betreffs der thermischen Daten weichen die Angaben der beiden Verfasser in zwei Hauptpunkten von meinen Befunden ab. Dieselben gaben an, zwischen 780—880° bei 84 bis 81 % Kupfer und zwischen 880—600° bei 81—73 % Kupfer thermische Effekte gefunden zu haben, haben aber über dieselben keinerlei weitere Angaben gemacht. Dasselbe gilt auch von dem thermischen Effekt, welchen sie bei 580—600° zwischen 73—54 % Kupfer zu finden glaubten. Der Verlauf der von ihnen gegebenen Kurve des Beginnes der Krystallisation stimmt mit meinen Bestimmmungen befriedigend überein.

Betreffs der Verbindungen des Aluminiums mit Kupfer haben sie vor allem die Verbindung CuAl, welche sich bei den auch von ihnen gefundenen Wärmeeffekten bei 625° bildet, nicht erwähnt. Dagegen glauben sie eine neue Verbindung Cu_4Al mit 91.4 % Kupfer gefunden zu haben und zwar auf Grund einer Rückstandsanalyse, indem sie eine 90 % Kupfer enthaltende Legierung als Anode in einer Lösung von Eisenchlorid in Salzsäure benutzten und den Rück-

---

[1] H. C. H. CARPENTER and C. A. EDWARDS, Eigth Report to the Alloys Research Committee. Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers 1907.

stand analysierten. Dieser Rückstand entspricht seiner Zusamm setzung nach sehr nahe dem gesättigten Mischkrystall (Fig. 2). A der andere Grund, welchen die Verfasser als für die Existenz di Verbindung sprechend anführen, kann nicht anerkannt werden. geben nämlich an, dafs nach längerem Erhitzen in einer Legierung 90.1 % Kupfer sich aus kleineren Krystallen gröfsere bilden (Tafel Fig. 130) ihrer Abhandlung). Nun ist aber eine solche Bildung kleineren Krystallen eine sehr häufig zu beobachtende Erscheinu welche mit der Bildung einer Verbindung nichts zu tun hat.

Betreffs der Struktur der Legierungen besteht zwischen uns der Hauptsache folgende Differenz. Die Verfasser geben an, d die Legierungen von 87 % Kupfer an bis zu 73 % Kupfer ni homogen sind, während ich eine Reihe von Mischkrystallen 87—71 % Kupfer fand. Diese Legierungen waren nach dem ponieren auf 600° sämtlich homogen. Auch die Photogramme Verfasser (Tafel 14, Figg. 132 u. 133) der Legierungen mit 8 resp. 79.3 % Kupfer widersprechen meinen Befunden nicht. D bei der ersten Legierung handelt es sich offenbar um ein Kong merat von Polyedern, deren Schliffflächen je nach ihren Richtun verschieden geätzt werden, und die zweite Legierung könnte s wohl wie auch die Legierung mit 72.9 % Kupfer beim Exponie auf 600° homogen werden.

Ich glaube also Carpenter und Edwards gegenüber Resultate meiner Untersuchungen aufrecht erhalten zu können u sehe fürs Erste keinen zwingenden Grund, um die einfache von entwickelte Auffassung zugunsten der von Carpenter und Edwa ihrer eigenen Angabe nach als nicht genügend klar und sicher stellte Auffassung zu ändern.

Eisen-Aluminium.

Die Legierungen des Aluminiums mit Eisen sind bis jetzt we untersucht worden. Im Jahre 1895 hat Sir W. C. Roberts Aust eine Kurve des Beginnes der Krystallisation veröffentlicht. Er an, dafs die Schmelzkurve vom Schmelzpunkte des reinen Eisens demjenigen des reinen Aluminiums sinkt, und dafs ungefähr bei 6 eine eutektische Krystallisation zwischen 35—0 % Eisen stattfin

Beim Zusammenschmelzen von einem Teil Eisen mit drei Tei

[1] Sir W. C. Roberts-Austen, *Proc. Instit. Mech. Engin.* **1895**; *Engine* **59** (1895), 744.

Aluminium erhielt O. Brunck[1] einen krystallinischen Regulus, welcher durch passende Behandlung mit 2 %iger Salzsäure eisengraue Krystalle hinterliefs, deren Zusammensetzung der Formel $FeAl_3$ entsprach.

L. Guillet[2] hat die FeAl-Legierungen mikroskopisch untersucht und teilt sie in drei Gruppen ein. Zwischen 0—40.9 % Eisen bestehen seinen Angaben nach die Legierungen aus der primär ausgeschiedenen Verbindung $FeAl_3$, welche sich in einer Grundmasse von Aluminium befindet, zwischen 40.9—58 % Eisen aus der primär ausgeschiedenen Verbindung Fe_2Al_3 mit 57.90 % Eisen, umgeben von der sekundär ausgeschiedenen Verbindung $FeAl_3$ und zwischen 58—67.5 % Eisen aus der Verbindung FeAl, als primärer Konstituent, umgeben von der Verbindung Fe_2Al_3. Die eisenreicheren Legierungen wurden von ihm nicht untersucht.

Ferner hat Guillet[3] Eisenaluminiumlegierungen aus Eisenoxyd aluminothermisch hergestellt und durch passende Behandlung der so erhaltenen Legierungen mit Säuren die beiden Verbindungen $FeAl_3$ und Fe_2Al_3 isoliert. Bei der Untersuchung der FeAl-Legierungen verfuhr ich in folgender Weise. Die verschiedenen Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen von Aluminium und Eisen[4] im Porzellanrohr, welches im elektrischen Ofen erhitzt wurde, hergestellt. Um den Abbrand möglichst zu verhindern, wurden die Schmelzungen in einer trockenen Stickstoffatmosphäre vorgenommen. Die Legierungen wurden stets bis über den Schmelzpunkt des Eisens erhitzt, um ganz sicher zu sein, dafs alles Eisen geschmolzen war; darauf wurde mit einem Porzellanstäbchen gut umgerührt und schliefslich wurden nach Abstellen des Stromes die Abkühlungskurven aufgenommen. Sämtliche Temperaturen wurden mittels folgender Schmelzpunkte auf die Skala des Luftthermometers reduziert. Zink 419°, Antimon 630.6, Gold 1064, Nickel 1451. Es

[1] O. Brunck, *Ber. deutsch. chem. Ges.* [2] **34** (1901), 2733.

[2] L. Guillet, *Génie civil* **41** (1902), 380.

[3] L. Guillet, *Compt. rend.* **134** (1902), 236.

[4] Die Zusammensetzung des Eisens ist in *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 138 angegeben.

C	– 0.07 %
Si	– 0.06 %
Mn	– 0.10 %
P	< 0.01 %
S	– 0.019 %
Cu	– 0.015 %

sei noch bemerkt, dafs die Abkühlungskurven bis 500° verfc wurden.

Die Resultate der thermischen Versuche sind in Tabelle 2 sammengefafst und in dem Diagramm Fig. 2 graphisch dargeste

Tabelle 2.

Gewichts-% Fe	Al (abgewogen)	Ausscheidung einer Krystallart Beginn	Ende d. Krystallisation	Temp. des 1. u. 2. Haltepunktes in °C	Zeitdauer in Sek.	Magnetis Umwandlun
Reines Al		653	—	—	—	
3	97	742	—	649	150	
7	93	813	—	648	130	
10	90	876	—	646	110	
15	85	990	—	645	105	
20	80	1029	—	646	85	
27.5	72.5	1122	—	646	50	
30	70	1132	—	639	35	
35	65	1140	—	635	25	
40	60	1144	—	633	5	
42.5	57.5	1146	1142			
45	55	1149	1138			
47.5	52.5	1149	1133			
50	50	1152	—	?		
52.5	47.5	1173	—	1143	50	
55	45	1195	—	1125	30	
57.5	42.5	1215	—	1102	20	
60	40	1232	—	1085	15	
62.5	37.5	1261	—	1088	5	
65	35	1274	—	—	—	
67.5	32.5	1320	1143	—	—	
70	30	1335	1196	—	—	
80	20	1439	1364	—	—	816
85	15	1480	—	—	—	—
90	10	1507	1455	—	—	844
99	1	1515	1449	—	—	865
Reines Fe		1515	—	—	—	869

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, fällt die Kurve des Beginnes Krystallisation vom Schmelzpunkte des reinen Eisens, *E*, zieml steil bis zum Knicke *C* bei 50% Eisen und sinkt dann zue langsam und schliefslich wieder schneller zum Schmelzpunkte reinen Aluminiums *A*. Der Verlauf meiner Kurve des Beginnes Krystallisation stimmt im allgemeinen mit dem Verlauf der

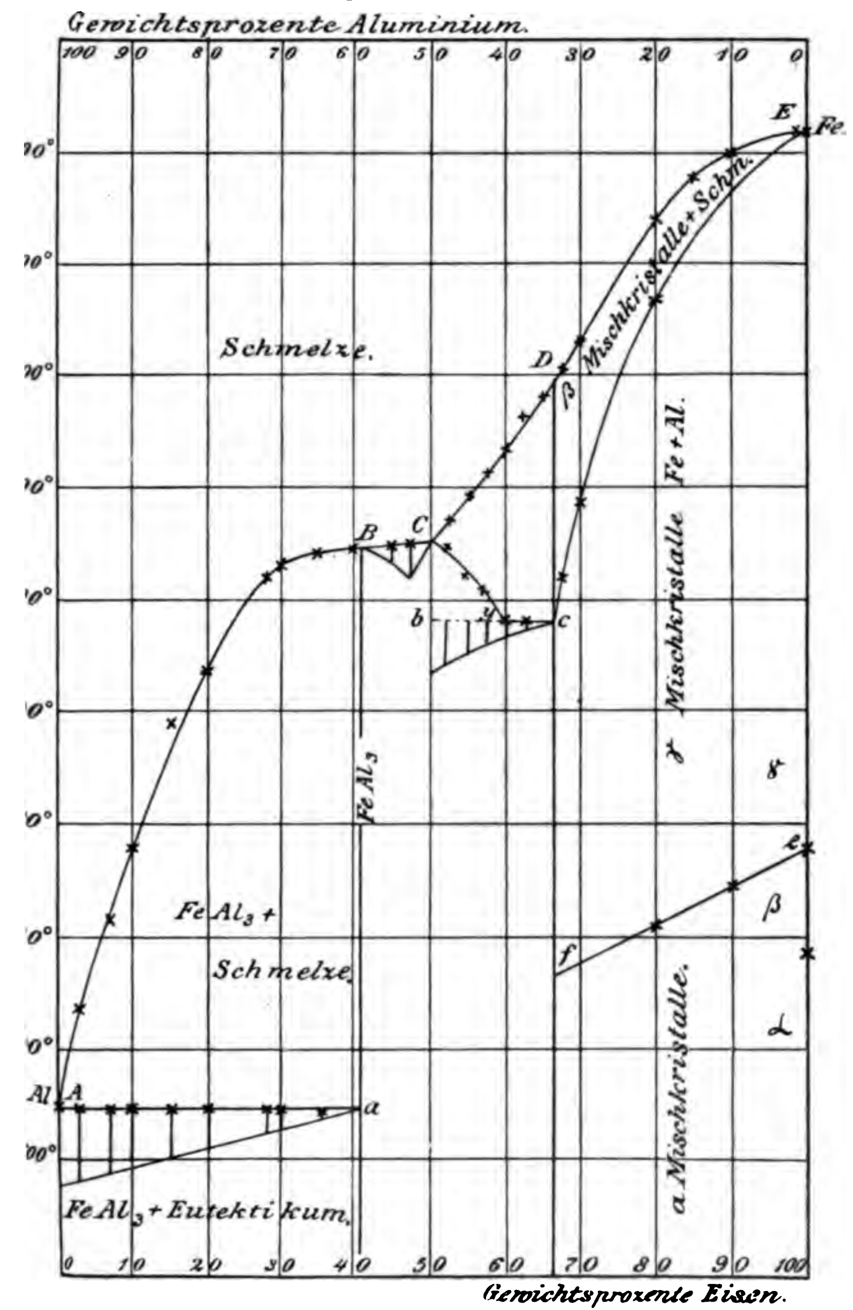

Al Fe
Gewichtsprozente Aluminium.
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
E
Fe
Mischkristalle + Schm.
Schmelze.
D
β
Fe + Al.
B
C
b
c
Mischkristalle
FeAl3
γ
γ
e
β
FeAl3 +
Schmelze.
f
a Mischkristalle.
α
Al
A
a
FeAl3 + Eutektikum.
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Gewichtsprozente Eisen.

Fig. 2.

Sir W. C. Roberts-Austen bestimmten Kurve des Beginnes der Krystallisation überein. Auch Sir W. C. Roberts-Austen fand, daſs zwischen 30—60 % Eisen die Kurve des Beginnes der Krystallisation viel langsamer ansteigt als bei niederem und höherem Eisengehalt. Doch hat er auf den scharfen Knick der Schmelzkurve bei 50 % Eisen nicht besonders aufmerksam gemacht.

Ich werde die Eisen-Aluminiumlegierungen im folgenden in drei Gruppen einteilen:

1. von 100—66 % Fe,
2. „ 66—48 % Fe und
3. „ 48— 0 % Fe

und das thermische Verhalten sowie die Struktur der Legierungen in diesen drei Gruppen im folgenden beschreiben, wobei zu bemerken ist, daſs die Verhältnisse in der zweiten Gruppe der Legierungen nicht genügend aufgeklärt werden konnten.

Die Gruppe der Legierungen von 100—66 % Eisen.

Wie das Zustandsdiagramm Fig. 2 zeigt, bilden in diesen die Legierungen einer Reihe von Mischkrystallen. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation ED fällt vom Schmelzpunkte des reinen Eisens E bis zum Knicke C bei 50 % Eisen, während die Kurve, welche das Ende der Krystallisation beschreibt, vom Punkte E zum Punkte c fällt. Die Abkühlungskurven zeigen in diesem Gebiete deutlich ausgeprägte Krystallisationsintervalle, und, in Übereinstimmung mit dieser Tatsache, haben alle Legierungen eine vollkommen homogene Struktur, sie bestehen aus unter sich homogenen Polyedern. Die Kurve Ec gibt also nicht nur die Temperatur des Endes der Krystallisation, sondern auch die Konzentration des Mischkrystalles, welcher bei einer bestimmten Temperatur mit seiner Schmelze im Gleichgewicht ist, an. Die Zusammensetzung des Endgliedes dieser Reihe von Mischkrystallen c wurde auf folgende Weise ermittelt. Eine Legierung mit 65 % Fe (Fig. 1 Taf. X), welche nicht homogen war, sondern kleine Mengen einer zweiten Krystallart enthielt, wurde in zwei Stücke zerschlagen, und das eine der beiden Stücke wurde im Stickstoffstrom auf 1020—1030° während 10 Stunden lang erhitzt. Beim Vergleich der Struktur der beiden Stücke ergab sich, daſs das lange erhitzte Stück nicht homogen geworden war. Andererseits wurde die Legierung mit 67.5 % Eisen, welche in gewöhnlicher Weise abgekühlt wurde, vollständig homogen, und es

mufs also die Konzentration des gesättigten Mischkrystalles c zwischen 67.5—65 % Eisen, also rund bei 66 % Eisen liegen.

Die eisenreichen Mischkrystalle waren stark magnetisierbar. Doch nimmt der Wert ihrer magnetischen Permeabilität mit abnehmendem Eisengehalt schnell ab, so dafs schon die Legierung mit 70 % Eisen wie auch alle eisenärmeren Legierungen auf eine empfindliche Magnetnadel nicht mehr einwirken.

Die Temperaturen, bei denen die magnetische Permeabilität beim Erhitzen verschwindet und bei der Abkühlung wieder eintritt, wurden nach dem von G. Tammann[1] beschriebenen Verfahren gemessen. Die Kurve ef beschreibt den Einflufs eines Zusatzes von Aluminium auf die Temperatur der magnetischen Umwandlung. Thermische Effekte, welche der Umwandlung von α- in β-Eisen oder der Umwandlung von β- in α-Eisen entsprechen, wurden nur beim reinen Eisen, nicht aber bei der Legierung mit 99 % Eisen und Legierungen mit mehr Aluminium gefunden.

Die Gruppe der Legierungen von 66—48 % Eisen.

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation hat ungefähr bei dem Punkte D einen Wendepunkt und ihre Krümmung ist von C nach D schwach konvex zur Konzentrationsachse. Auf den Abkühlungskurven zwischen 66—50 % Eisen finden sich sowohl primäre Knicke als auch eutektische Haltepunkte, und zwar liegen diese Haltepunkte bei den Legierungen mit 65, 62.5 und 60 % Eisen bei derselben Temperatur, bei 1087°. Dann aber steigen von 57.5—50 % Eisen diese Haltepunkte zu höheren Temperaturen. Die Temperaturen dieser Haltepunkte sind im Diagramm durch Kreuze gekennzeichnet, und ihre Zeitdauer auf der Horizontalen $b\ c$ verzeichnet, weil sowohl die Zeitdauer der Krystallisation hier regelmäfsig mit wachsendem Eisengehalt abnimmt, und weil das Eutektikum, welches bei diesen verschiedenen Temperaturen krystallisiert, in allen Legierungen von 52.5—65 % Eisen dieselbe lamellare Struktur hat (Figg. 2, 3, 4 Tafel X). Betreffs der Struktur des Eutektikums in der Legierung mit 50 % Eisen kann das nicht mit Sicherheit behauptet werden. Es wäre möglich, dafs das Eutektikum in der Legierung mit 50 % Eisen sich betreffs seiner Struktur von dem Eutektikum in Legierungen von 52.5 bis 65 % Eisen unterscheidet. Ferner findet sich in Legierungen von 65—57.5 % Eisen dieselbe in hellen Krystalliten primär ausge-

[1] G. Tammann, *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 359.

schiedene Krystallart, deren Menge mit wachsendem Aluminumgehalt abnimmt und in der Legierung mit 57.5 % Eisen fast verschwindet (Figg. 2 u. 3).

In den Legierungen mit 55 und 52.5 % Eisen tritt, primär gebildet, eine andere Krystallart auf. Es sind das die dunklen langen Krystalle (Fig. 4), welche immer von einer dünnen Schicht einer hellen Masse umhüllt sind. Die Legierung mit 50 % Eisen (Fig. 5 Taf. X) enthält, trotzdem dieselbe bei einer Temperatur von 1152° vollständig krystallisiert, gröfsere Mengen eines hellen primär gebildeten Strukturelementes und nicht unerhebliche Mengen des erwähnten Eutektikums.

Da es nicht unmöglich war, dafs ein geringer Siliciumgehalt diese Abnormitäten verursachte, so habe ich die Legierungen mit 60 und 55 % Eisen nochmals in Magnesia-, statt Porzellanröhren, hergestellt. Sowohl die Abkühlungskurven dieser Legierungen, als auch die Struktur hatten sich nicht geändert.

Ferner exponierte ich die Legierung mit 55 % Eisen auf 1115°, doch hatte sich hierbei die Struktur der Legierung (Fig. 4) nicht geändert.

Das Abschrecken der Legierung mit 50 % Eisen von 1120° an änderte ebenfalls die Struktur der Legierung nicht. Die beschriebenen Tatsachen sind vom Standpunkte der Lehre des heterogenen Gleichgewichtes nicht verständlich.

Die Gruppe der Legierungen von 48—0 % Eisen.

Von 47.5—40.8 % Eisen findet man auf den Abkühlungskurven Krystallisationsintervalle, welche mit wachsendem Aluminiumgehalt kleiner werden. Diese Legierungen bestehen, entsprechend ihrer Krystallisation, aus unter sich homogenen Polyedern. Wir haben es also hier mit einer Reihe von Mischkrystallen zu tun. Aus allen Legierungen von 40.8—0 % Eisen krystallisiert beim Schmelzpunkt des Aluminiums praktisch reines Aluminium. Die Zeitdauer dieser Krystallisation verschwindet bei 41 % Eisen und dementsprechend wurden in der Legierung mit 40 % Eisen noch Spuren von freiem Aluminium gefunden, während die Legierung mit 42.5 % Eisen vollkommen homogen war. Es ist also wohl sehr möglich, dafs das Endglied der Mischkrystallreihe von 40.8 bis zu etwa 48 % Eisen einer Verbindung von der Formel $FeAl_3$, welche 40.75 % Eisen fordert, entspricht. In welcher Weise bei *B* die Kurve des Beginnes der Krystallisation der zwischen *B* und *C* existierenden Reihe von Mischkrystallen aussetzt, mag hier nicht erörtert werden, da zur Ent-

scheidung, welcher der möglichen Fälle hier vorliegt, die experimentellen Unterlagen fehlen. Von 41—0 % Eisen nimmt in den Legierungen die Menge des hellen harten Strukturelementes $FeAl_3$ beständig ab, und die Menge des Aluminiums, welche dieses Strukturelement umgibt, nimmt zu. Die Struktur dieser Legierungen wird durch Fig. 6 verdeutlicht.

Nickel-Aluminium.

Über die Legierungen des Aluminiums mit Nickel findet man folgende Angaben.

O. Brunck[1] erhielt beim Zusammenschmelzen von einem Teil Nickel mit sechs Teilen Aluminium unter Kochsalz eine Legierung, welche nach der Behandlung mit 3 %iger Salzsäure einen aus hellen Nadeln bestehenden Rückstand gab, dessen Zusammensetzung der Formel $NiAl_3$ entsprach. L. Guillet[2] hat die Nickel-Aluminiumlegierungen mikroskopisch, aber nicht thermisch, untersucht. Er gibt an, dafs zwischen 0—27 % Nickel die Legierungen aus der primär ausgeschiedenen Verbindung $NiAl_6$, umgeben von sekundär ausgeschiedenem Aluminium bestehen, dafs zwischen 27—50 % Nickel in den Legierungen sich zwei Schichten finden sollen, welche durch einen Hammerstofs leicht voneinander zu trennen sind. Guillet nimmt hier die Existenz zweier im flüssigen Zustande ineinander unlöslichen Verbindungen, nämlich $NiAl_6$ und $NiAl_3$ an. Doch kann ich diese Angabe von Guillet nicht bestätigen, denn nach gutem Umrühren der Schmelzen erhielt ich keine Schichten, nicht einmal eine ausgesprochene Saigerung war zu bemerken. Ferner nimmt Guillet in den Legierungen mit mehr als 50 % Nickel, auf Grund mikroskopischer Befunde, die Existenz der Verbindungen Ni_3Al und Ni_8Al an. Auch diese Vermutung Guillets konnte ich nicht bestätigen.

Bei der Herstellung der Legierungen verfuhr ich im allgemeinen wie bei der der Eisen-Aluminiumlegierungen. Aber wegen der aufserordentlich grofsen, schon von Guillet bemerkten Wärmeentwickelung, welche immer bei dem Zusammenschmelzen der beiden Metalle zwischen den Konzentrationen 40—90 % Nickel bei etwa 1300° eintrat, wurden in diesem Gebiete Magnesiaschmelzröhren statt Porzellanröhren benutzt. Da bei 1300° die beiden Metalle

[1] O. Brunck, *Ber. deutsch. chem. Ges.* [2] **34** (1901), 2733.
[2] L. Guillet, *Génie civil* **41** (1902), 170 u. 894.

nicht selten explosionsartig aufeinander wirkten, und kleine Stück von Nickel aus der Schmelze hinausgeschleudert wurden, so wurde die Legierungen von 40—90 % Nickel durch allmählichen Zusat von Nickel zu geschmolzenem Aluminium bei 1350° hergestell darauf stets bis 1650° erhitzt und dann die Abkühlungskurve bestimmt. Da der Schmelzpunkt der Verbindung NiAl nur wen unterhalb dem Schmelzpunkt des Platins liegt, und da über 160(die Schmelzen das Schutzrohr des Thermoelementes stark angreife so hatte ich zahlreiche Fehlversuche zu verzeichnen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestell während in Fig. 3 das Zustandsdiagramm der Nickel-Aluminiun legierungen wiedergegeben ist.

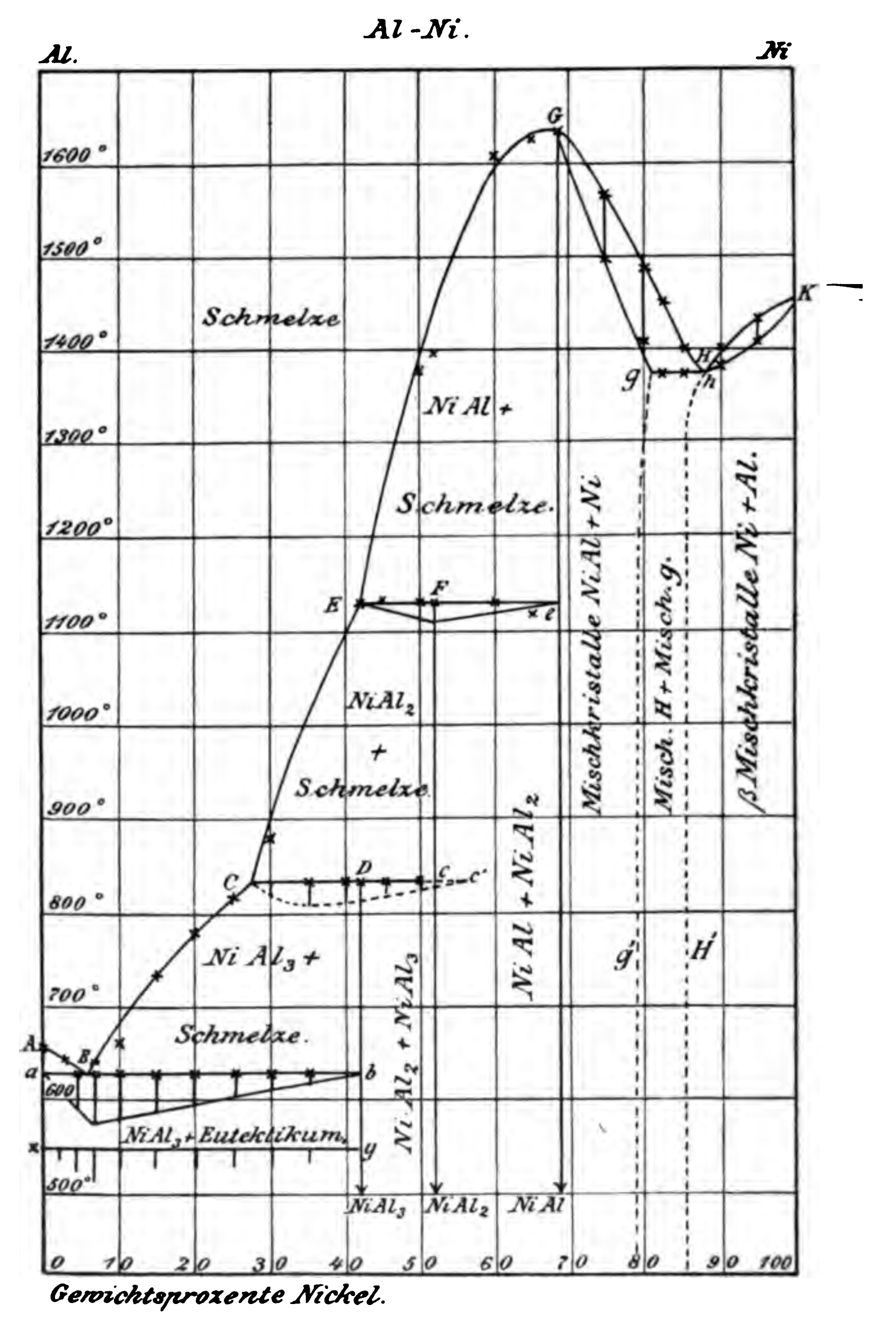
Die Kurve des Beginnes der Krystallisation setzt sich au 5 Ästen *AB*, *BC*, *CE*, *EGH*, *HK* zusammen, und weist folgenc charakteristische Punkte auf: einen eutektischen Punkt *B* bei 6° Nickel, zwei Knicke *C* und *E* bei 27 resp. 42 % Nickel, ein Maximu *G* bei 68 % Nickel und einen Minimalpunkt *H* bei 87 % Nicke Die Kurve des Beginnes der Krystallisation sinkt vom Schmel punkte des reinen Nickels zum Punkte *H*, bei 1371° und 87.5° Nickel und steigt dann wieder bis zum Maximum *G*, bei ungefäl 1640° und 68.4 % Nickel.

Aus den nickelreicheren Schmelzen scheidet sich beim Abkühle nicht reines Nickel, sondern eine Reihe aluminiumhaltiger Miscl krystalle aus. Zwischen 100—87.15 % Nickel zeigen die Abkühlung kurven deutlich ausgeprägte Krystallisationsintervalle, und dem entsprechend konnte mikroskopisch konstatiert werden, dafs dies Legierungen aus unter sich homogenen Polyedern bestehen.

Zwischen 81—87.5 % Nickel findet man bei 1370° auf de Abkühlungskurven Haltepunkte von sehr geringer Zeitdauer. Dem entsprechend sind diese Legierungen nach gewöhnlicher Abkühlun nicht homogen, sondern bestehen aus zwei Krystallarten, aus einer hellen von Säuren schwerer angreifbaren Strukturelement und au einem dunklen von Säuren leichter angreifbarem Strukturelemer (Figg. 1 u. 2 Tafel XI). Die Mischungslücke bei 1370° scheint sich be tieferen Temperaturen etwas zu ändern. Denn die Legierung m 85 % Nickel, welche nach gewöhnlicher Abkühlung aus zwei Krystal arten bestand, wurde nach dem Erhitzen auf 1050° währen 16 Stunden lang vollständig homogen (Fig. 3 Taf. XI). Erhitzt man die selbe Legierung während einer Viertelstunde auf 1225°, so bleil sie homogen, wurde aber beim Erhitzen auf 1350° während eine

Tabelle 3.

Gewichts-% Ni (abgewogen)	Gewichts-% Al (abgewogen)	Ausscheidung einer Krystallart Beginn der Krystallisation	Ende der Krystallisation	Temp. des 1. Haltepunktes in ° C	Zeit des 1. Haltepunktes in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes in ° C	Zeit des 2. Haltepunktes in Sek.	Temp. des 3. Haltepunktes in ° C	Zeit des 3. Haltepunktes in Sek.	Umwandlungstemperaturen in ° C	Zeit der Umwandlung in Sek.
Reines Al		655	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.5	97.5	648	—	630	70	—	—	—	—	552	8
5.0	95.0	634	—	622	90	—	—	—	—	555	10
7.5	92.5	637	—	627	150	—	—	—	—	555	17
10.0	90.0	653	—	630	140	—	—	—	—	557	10
15.0	85.0	725	—	620	120	—	—	—	—	544	12.5
20.0	80.0	784	—	630	90	—	—	—	—	552	14
25.0	75.0	827	—	629	70	—	—	—	—	552	11
30.0	70.0	876	—	624	65	838	25	—	—	546	10
35.0	65.0	?	—	623	40	840	35	—	—	545	5
40.0	60.0	?	—	624	15	845	25	—	—	542	3
41.9	58.1	1132	—	—	—	836	20	—	—	?	?
45.0	55.0	?	—	—	—	846	20	1135	—		
50.0	50.0	1359	—	—	—	851	15	1131	15		
52.0	48.0	1396	—	—	—	839	15	1139	25		
60.0	40.0	1617	—	—	—	—	—	1124	10		
65.0	35.0	1629	—	—	—	—	—	1112	2		
75.0	25.0	1555	1502	—	—	—	—	—	—		
80.0	20.0	1493	1407	—	—	—	—	—	—		
81.25	18.75	1480	1391	—	—	—	—	—	—		
82.5	17.5	1456	—	1375	—	—	—	—	—	Temp. der magnetischen Umwandlgn.	
85.0	15.0	1386	—	1365	—	—	—	—	—		
87.5	12.5	1371	—	—	—	—	—	—	—	50	
90.0	10.0	1398	1370	—	—	—	—	—	—	85	
95.0	5.0	1438	1396	—	—	—	—	—	—	210	
Reines Ni		1451	—	—	—	—	—	—	—	390	



Al-Ni.
Al.
Ni
1600°
1500°
1400°
1300°
1200°
1100°
1000°
900°
800°
700°
600
500°
Schmelze
Ni Al +
Schmelze.
NiAl₂
+
Schmelze
Ni Al₃ +
Schmelze.
NiAl₃ + Eutektikum.
Ni Al₂ + Ni Al₃
Ni Al + Ni Al₂
Mischkristalle NiAl + Ni
Misch. H + Misch. g.
β Mischkristalle Ni + Al.
NiAl₃
NiAl₂
NiAl
A
B
C
D
E
F
G
H
K
a
b
e
g
h
x
y
g'
H'
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Gewichtsprozente Nickel.

Fig. 3.

'iertelstunde wieder inhomogen und zeigte nach dieser Temperatur-rhöhung die in Fig. 2 wiedergegebene Struktur. Der bei 1370° esättigte Mischkrystall *H* wird also bei genügend langsamer Ab-ühlung nickelreicher, wodurch die Legierungen von 87.5—85 $^0/_0$ ickel bei tieferen Temperaturen homogen werden. Hierauf deutet ie Form der Kurve *HH'* hin.

Andererseits scheint sich auch die Konzentration des bei 1370° esättigten Mischkrystalles *g* bei tieferen Temperaturen zu ändern, nd zwar nimmt hier der Nickelgehalt mit sinkender Temperatur b. Denn die unter gewöhnlichen Bedingungen abgekühlte Legierung it 81.25 $^0/_0$ Nickel, wie aus Fig. 1 ersichtlich, besteht aus zwei trukturelementen. Erhitzt man diese Legierung auf 1375° während iner Viertelstunde, schreckt sie dann ab, so wird sie homogen, ährend das Erhitzen auf 1350 und 1250° diesen Effekt nicht ervorruft. Hieraus folgt, dafs die Konzentration des bei 1370° esättigten Mischkrystalles *g* mit abnehmender Temperatur sich zu leineren Nickelwerten verschiebt. Die Legierung mit 79 $^0/_0$ Nickel st fast vollständig homogen, so dafs ich dieselbe zu der nun folgenden Leihe von Mischkrystallen rechne. Diese Reihe von Mischkrystallen rstreckt sich von 68.4—80 $^0/_0$ Nickel, und auf den Abkühlungs-urven der Legierungen mit 75 und 80 $^0/_0$ Nickel fand ich deutlich usgeprägte Krystallisationsintervalle. Die mikroskopische Unter-uchung der Legierungen mit 77.5, 75.70, 68.4 $^0/_0$ Nickel ergab, dafs iese Legierungen aus unter sich homogenen Polyedern bestanden. ie Verbindung NiAl bildet also durch Aufnahme von Nickel eine Leihe von Mischkrystallen, die von 68—81 $^0/_0$ Nickel reicht. Bei eferen Temperaturen spalten die Mischkrystalle von 81—79 $^0/_0$ Nickel twas Nickel ab und werden dadurch inhomogen.

Das magnetische Verhalten der beiden Reihen von Misch-rystallen *Kh* und *Gg* ist folgendes. Die sich dem Nickel an-chliefsende Reihe von Mischkrystallen ist magnetisierbar, wenn auch re magnetische Permeabilität von 100—85 $^0/_0$ Nickel aufserordent-ch stark abnimmt, dagegen sind die Legierungen, welche aus ischkrystallen der Verbindung NiAl mit Nickel bestehen, nicht agnetisierbar. Die Legierungen von 80—85 $^0/_0$ Nickel, welche emenge der beiden gesättigten Mischkrystalle *g* und *h* darstellen, üfsten eine Magnetisierbarkeit zeigen, die mit dem Gehalt am ickelreicheren gesättigten Mischkrystall *h* zunimmt. Da aber die agnetisierbarkeit dieses Mischkrystalles eine sehr geringe ist, so önnte diese Folgerung nur durch eine quantitative Untersuchung

der magnetischen Permeabilität der betreffenden Krystallkongl merate entschieden werden. Auch müfste die Temperatur der ma netischen Umwandlungen in diesen Legierungen unabhängig v ihrer gesamten Konzentration sein. Die Temperaturen, bei den die magnetische Permeabilität der nickelreicheren Legierungen be Erhitzen verschwindet und bei der Abkühlung wieder eintritt, wurd wie bei den Eisen-Aluminiumlegierungen bestimmt. Wie aus de kleinen Diagramm, Fig. 3 (a), ersichtlich, fall die Temperaturen, bei denen diese magr tische Umwandlung stattfindet, mit wachse dem Aluminium bis 85 % Nickel sehr schne Der Umstand, dafs ich den Umwandlungspun für das Nickel selbst bei 390° fand, statt l 330° wie TAMMANN und GUERTLER,[1] wi wohl durch den Kobaltgehalt meines Nicke welcher 1.9 % Kobalt betrug, bedingt. Na TAMMANN und GUERTLER wird der Umwan lungspunkt des Nickels durch 2 % Kob um etwa 20° erhöht. Die Gründe für c Existenz der Verbindung NiAl sind folgen Auf der Kurve des Beginnes der Krystal sation liegt wahrscheinlich das Maximum l einer Konzentration, welche der Formel Ni entspricht, doch konnte diese Vermutung nic direkt erwiesen werden, da der Schmelzpun dieser Verbindung von der des Platins nic viel unterschieden ist. So war die Feststellung des Verlaufes d Schmelzkurve bei ihrem Maximum bei einem Platin-Rhodium-Therm elemente kaum auszuführen. Doch weisen die wenigen mir g lungenen Bestimmungen der Temperatur des Beginnes der Krystal sation dieser Legierungen auf die Existenz eines in dieser Gege liegenden Maximums hin. Die beiden Tatsachen, aus denen c Existenz der Verbindung NiAl mit Sicherheit folgt, sind folgenc Erstens verschwindet die Zeitdauer der Krystallisation (*Ee*) l 1130° bei 68 % Nickel und zweitens fand sich in der Legieru mit 67.5 % Nickel eine geringe Menge einer neuen Krystalla deren Menge mit abnehmendem Nickelgehalt schnell zunimn während die Legierung mit 68.4 % Nickel, deren Zusammensetzu der Verbindung NiAl entspricht, vollständig homogen war.

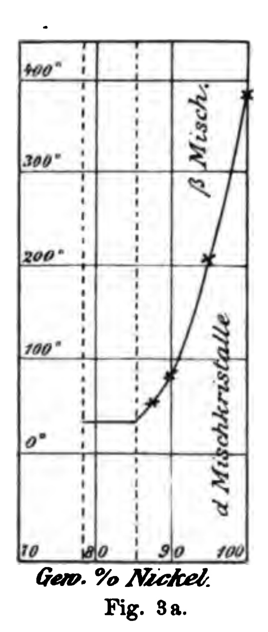


Fig. 3a.

[1] G. TAMMANN und W. GUERTLER, *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 353.

Bei 1130° bildet sich durch Reaktion der Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes *E* auf die Krystalle NiAl die Verbindung $NiAl_2$. Da aber die Krystalle der Verbindung NiAl von der neu gebildeten Krystallart $NiAl_2$ umhüllt werden, so reicht die Zeitdauer der folgenden Reaktion bei 835° über die Konzentration der Verbindung $NiAl_2$ hinaus. (*cc'*, Fig. 3). Doch konnte durch Exponieren der Legierungen mit 45, 50 und 52 % Nickel festgestellt werden, dafs nach dem Exponieren nur die Legierung mit 52 % Nickel vollständig homogen wurde.

Auf dem Kurvenaste *EC* scheidet sich die Verbindung $NiAl_2$ primär aus, und diese Krystalle reagieren bei 835° mit der Schmelze *C* unter Bildung der nächst folgenden Verbindung $NiAl_3$. Da bei dieser Reaktion Unterkühlungen von 10—16° regelmäfsig auftreten, so kann auf Grundlage der Zeitdauer der Reaktion bei 835° die Zusammensetzung dieser Verbindung nicht bestimmt werden. Doch verschwindet die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 630° bei denjenigen Schmelzen, aus denen sich primär die Verbindung $NiAl_3$ ausgeschieden hat, bei 42 % Nickel, und ferner bei 42 % Nickel auch die Zeitdauer der Reaktion bei 550°. Der Formel $NiAl_3$ entspricht 41.9 % Nickel. Es geht also aus jeder Bestimmung hervor, dafs die Formel der fraglichen Verbindung aller Wahrscheinlichkeit nach $NiAl_3$ ist. Aufserdem konnte ich bei Exponieren der Legierung mit 41.9 % Nickel auf 800° nachweisen, dafs nach 8 Stunden Erhitzung die Legierung mit 41.9 % Nickel vollständig homogen wird. Die Verbindung $NiAl_3$ krystallisiert primär in langen Krystallnadeln (Fig. 4 Taf. XI). Bei 6 % Nickel wird die Kurve des Beginnes der Krystallisation von $NiAl_3$ von der Kurve des Beginnes der Krystallisation des Aluminiums bei 630° geschnitten. Dementsprechend wurden in der Legierung mit 7.5 % Nickel noch ein wenig der sehr charakteristischen primär gebildeten Verbindung $NiAl_3$ gefunden, während in der Legierung mit 5 % Nickel schon deutlich primär ausgeschiedenes Aluminium nachgewiesen werden konnte.

Beim Abkühlen der Legierungen zwischen 41.9—0 % Nickel wurde schliefslich ein sehr geringer Wärmeeffekt bei 550° bemerkt, dessen Zeitdauer sehr klein war. Diese Zeiten sind im Diagramm Fig. 3 auf der Linie *xy* in sehr vergröfsertem Mafsstabe aufgetragen. Diese Zeitdauern scheinen zuerst von 0—7 % Nickel zu wachsen, dann bei einem etwas kleineren Werte fast konstant zu bleiben und schliefslich bei 41.9 % Nickel zu verschwinden. Legie-

rungen mit 5, 15, 30 % Nickel wurden sowohl auf 500° während 30 Stunden erhitzt, als von einer Temperatur von 600° abgeschreckt, ohne jedoch irgend eine augenscheinliche Änderung ihrer Struktur zu erleiden. Nach der Abhängigkeit der Wärmeeffekte bei 550° von der Konzentration mufste man vermuten, dafs Aluminium mit der Verbindung $NiAl_3$ bei 550° zu einer neuen Verbindung zusammentritt, doch konnte, wie erwähnt, mikroskopisch die Existenz dieser Verbindung nicht nachgewiesen werden.

Kobalt-Aluminium.

Beim Zusammenschmelzen von Kobalt und Aluminium in dem Verhältnisse 1:6 erhielt Brunck[1] eine Legierung von lamellarer Struktur, welche nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure federartige Krystalle hinterliefs. Die Zusammensetzung dieser Krystalle wurde analytisch bestimmt und der Formel Co_3Al_{13} entsprechend gefunden. Es sei bemerkt, dafs die unter ähnlichen Bedingungen hergestellte Nickellegierung einer Zusammensetzung, die der einfacheren Formel $NiAl_3$ entsprach, hatte. L. Guillet[2] veröffentlichte eine Kurve des Beginnes der Krystallisation der Kobalt-Aluminiumlegierungen für die Konzentrationen 0—90 % Kobalt. Von 0—90 % Kobalt hatte er die Legierungen in einem Gasofen hergestellt, und von 50—90 % Kobalt die beiden Metalle in einem Tiegel, welcher mit Thermit erhitzt wurde, zusammengeschmolzen. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation der Kobalt-Aluminiumlegierungen zeigt nach Guillet zwei Maxima bei 27 resp. 53 % Kobalt und zwei eutektische Punkte bei 30 resp. 74 % Kobalt. Die zwei Maxima sollen den Verbindungen $CoAl_6$ und $CoAl_3$ entsprechen. Ferner bemerkte er einen Wärmeeffekt bei 655° zwischen 0—27 % Kobalt. Guillet lenkte die Aufmerksamkeit auf die sehr erhebliche Wärmeentwickelung, welche bei 1400° beim Eintragen von Kobaltstücken in flüssiges Aluminium eintritt.

Bei der Untersuchung der Kobalt-Aluminiumlegierungen war die Versuchsanordnung im allgemeinen genau dieselbe wie bei der Untersuchung der Nickel-Aluminiumlegierungen. Wegen der oben erwähnten grofsen Wärmeentwickelung, welche immer beim Zusammenschmelzen der beiden Metalle zwischen den Konzentrationen 45 bis

[1] O. Brunck, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 (1901), 2733.

[2] L. Guillet, *Génie civil* 1902 und Etude theorique des Alliages metalliques, p. 31.

92 % Kobalt bei etwa 1400° eintrat, wurden auch hier statt Porzellan-, Magnesia-Schmelzröhren benutzt.

Die Wärmeentwickelung war beim Zusammenschmelzen von Aluminium mit Kobalt erheblich geringer als beim Zusammenschmelzen von Aluminium mit Nickel, wodurch die Herstellung dieser Legierungen wesentlich erleichtert war. Um homogene Schmelzen zu erhalten, wurden bei allen Versuchen die beiden Metalle zusammen bis über den Schmelzpunkt des Kobalts erhitzt.

Die Resultate der Abkühlungsversuche sind in der Tabelle 4 und im Diagramm Fig. 4 zusammengefafst.

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation besteht aus vier Ästen *AB*, *BC*, *CDE* und *EF* und hat zwei Knicke bei 20 resp. 38 % Kobalt, ein Maximum *D* bei 68.5 % Kobalt und wahrscheinlich einen Minimalpunkt *E* bei 90.5 % Kobalt.

Die von mir bestimmte Kurve des Beginnes der Krystallisation hat mit der von GUILLET angegebenen in keiner Beziehung irgend eine Ähnlichkeit. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, dafs GUILLET wahrscheinlich nur Stücke der Abkühlungskurven verfolgt hat.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich, sinkt zuerst die Kurve des Beginnes der Krystallisation vom Punkte *F*, d. h. vom Schmelzpunkte des reinen Kobalts zum Punkte *E* bei 1375° und 90.5 % Kobalt und steigt dann wieder bis zum Maximum *D* bei 1628° und 68.5 % Kobalt. Aus den kobaltreicheren Schmelzen scheidet sich beim Abkühlen nicht reines Kobalt, sondern eine Reihe von aluminiumhaltigen Mischkrystallen aus. Zwischen 100—90.5 % Kobalt zeigen die Abkühlungskurven deutlich ausgeprägte Krystallisationsintervalle und dementsprechend konnte auch mikroskopisch konstatiert werden, dafs diese Legierungen aus unter sich homogenen Polyedern bestehen. Nur in der Legierung mit 91 % Kobalt (Fig. 1 Taf. XIII) waren zwei Strukturelemente vorhanden, doch wurde diese Legierung nach dem Erhitzen auf 1250° während einer Stunde homogen.

Zwischen 90.5—68.5 % Kobalt zeigen alle Abkühlungskurven Krystallisationsintervalle; dementprechend sollte jede Legierung zwischen diesen Konzentrationen eine vollkommen homogene Struktur, bestehend aus unter sich homogenen Polyedern, haben. Die mikroskopische Untersuchung zeigte aber, dafs nur zwischen 80 bis 68.5 % Kobalt die Legierungen aus unter sich homogenen Polyedern bestehen. Während ich auf den Abkühlungskurven der Legierungen zwischen 80—90 % Kobalt recht gut ausgeprägte Krystalli-

Tabelle 4.

Gewichts-°/₀ Co	(abgewogen) Al	Ausscheidung einer Krystallart Beginn der Krystallisation	Ende	Temp. des 1 Haltepunktes in °C	Zeit in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes in °C	Zeit in Sek.	Temp. des 3. Haltepunktes in °C	Zeit in Sek.	Umwandlungstemperaturen in °C
Reines Al		654								
2	98	711	—	641	155	—	—	—	—	557
3.5	96.5	735	—	644	130	—	—	—	—	552
5	95	784	—	642	120	—	—	—	—	554
10	90	869	—	644	110	—	—	—	—	550
15	85	922	—	644	80	—	—	—	—	550
20	80	941	—	643	60	—	—	—	—	546
23	77	975	—	641	45	931	20	—	—	—
26.6	73.4	1018	—	635	35	949	20	—	—	547
33.4	66.6	1083	—	—	—	949	20	—	—	544
35	65	1118	—	—	—	945	15	—	—	544
40	60	1169	—	—	—	909	10	1145	25	
45	55	?	—	—	—	903	5	1175	50	
46.5	53.5	?	—	—	—	—	—	1167	55	
50	50	1416	—	—	—	—		1173	45	1123
52	48	1445	—	—	—	—		1153	40	1100
55	45	1514	—	—	—	—		1172	35	1116
60	40	1600	—	—	—	—		1156	25	1095
65	35	1610	—	—	—	—		1160	—	—
68.5	31.5	1628	—							
75	25	1605	1565							
80	20	1544	1464							
82.5	17.5	1491	1420							
85	15	1440	1380	—	—	—	—	—	—	790
87.5	12.5	1386	1375	—	—	—	—	—	—	760
89	11	1382	1375	—	—	—	—	—	—	785

sationsintervalle fand, ergab die mikroskopische Untersuchung, daſs diese Legierungen durchweg aus zwei Strukturelementen bestehen,

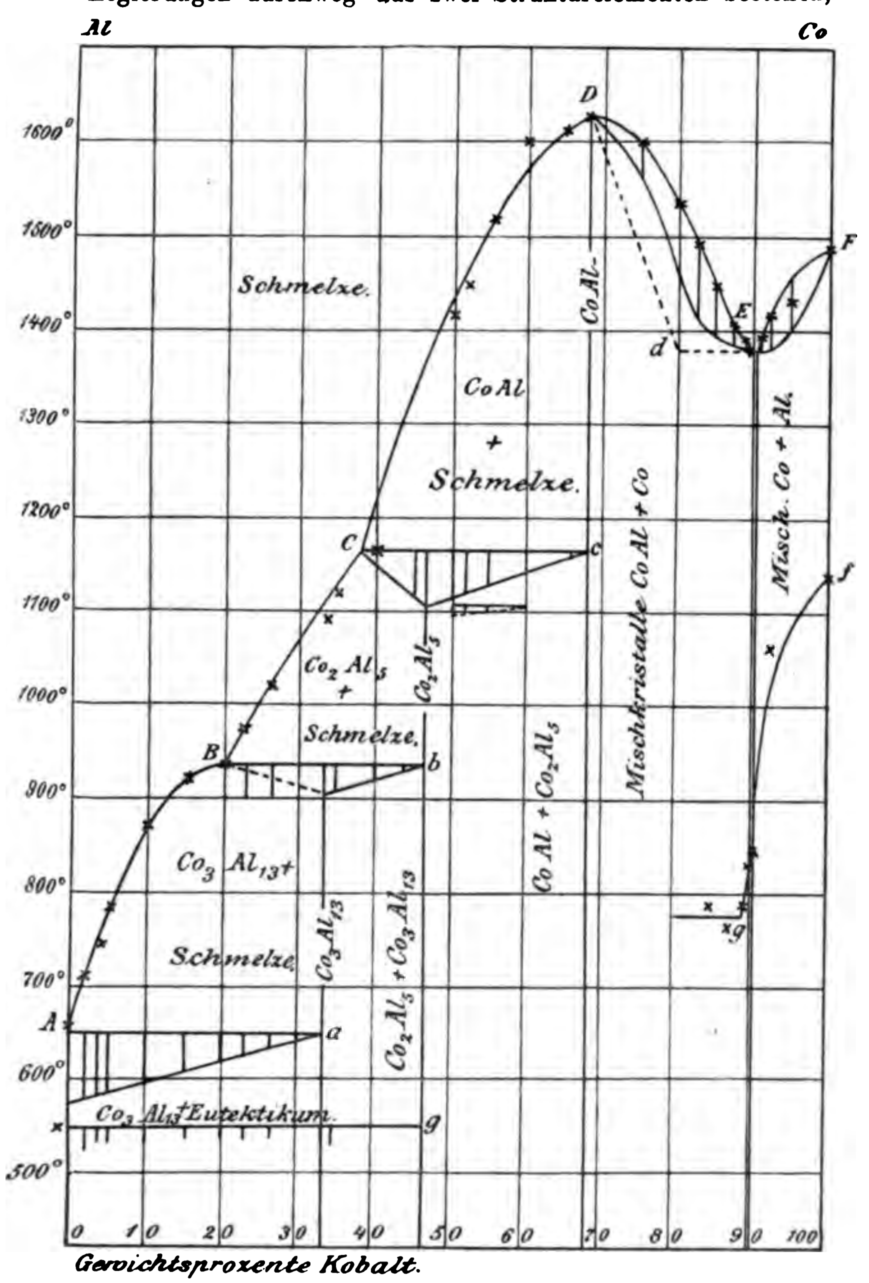


Fig. 4.

und zwar ist das primäre hellere Strukturelement (Fig. 2 u. 3 Taf. XIII), welches von Eisenchlorid weniger angegriffen wird, als ein Mischkrystall der Verbindung CoAl aufzufassen, da diese Verbindung Eisenchlorid gegenüber widerstandsfähiger ist als die Mischkrystalle der Reihe *EF*. Es lag natürlich die Vermutung nahe, dafs die Inhomogenität dieser Legierungen durch zu grofse Geschwindigkeit des Krystallisationsvorganges, welcher von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt, bedingt wird. Infolgedessen wurden Homogenisierungsversuche angestellt, wobei sich ergab, dafs die Legierungen mit 90, 89, 87.5, 85 und 82.5 % Kobalt nach dem Exponieren auf 1250—1270° auch während 3 Stunden nicht nur nicht homogen wurden, sondern ihre Struktur unverändert beibehielten. Dagegen wurde die Legierung mit 80 % Kobalt in 3 Stunden bei 1275° homogen, und bei den Legierungen mit 75 und 68.5 % Kobalt war eine Homogenisierung nicht mehr nötig. Es wäre wohl möglich, dafs bei längerer Erhitzung die Legierungen zwischen 80 und 90 % Kobalt auch homogen werden, doch habe ich das nicht erwiesen und lasse infolgedessen die Entscheidung zwischen den beiden folgenden Eventualitäten, die auch im Diagramm angedeutet sind, offen. Entweder haben wir es hier mit einer lückenlosen Reihe von Mischkrystallen, deren Kurven des Beginnes der Krystallisation bei *E* ein Maximum besitzt, oder mit einer Mischungslücke zwischen *d* und *E*, zu tun.

Das magnetische Verhalten der Legierungen zwischen 100 bis 68.5 % Kobalt ist folgendes. Die kobaltreicheren Legierungen von 100—68.5 % Kobalt wirken auf eine empfindliche Magnetnadel ein. Doch nimmt die Magnetisierbarkeit der Legierungen mit abnehmendem Kobaltgehalt schnell ab, so dafs die Legierung mit 68.5 % Kobalt, entsprechend der Verbindung CoAl, nur aufserordentlich schwach magnetisierbar ist. Jedenfalls wirkten die Legierungen mit weniger als 68.5 % Kobalt auf die empfindliche Magnetnadel nicht mehr merklich ein. Die Temperaturen des Verlustes der Magnetisierbarkeit waren nicht sehr scharf zu bestimmen, da die Magnetisierbarkeit allmählich verschwand. Infolgedessen ist eine Fehlergrenze von $\pm 20^{\circ}$ bei dieser Bestimmung nicht ausgeschlossen. Die Temperatur des Verlustes des Magnetismus wird durch Zusatz von Aluminium zu Kobalt recht stark auf der Kurve *fg* erniedrigt. Der Verlust der Magnetisierbarkeit tritt bei den Legierungen zwischen 80—90 % Kobalt entsprechend dem Umstande, dafs dieselben aus einem kobaltreicheren und einem kobaltärmeren Strukturelement

bestehen, bei der Umwandlungstemperatur des kobaltreicheren Strukturelementes ein. Die Legierungen von 82.5—68.5 % Kobalt waren so schwach magnetisierbar, dafs ich die Temperatur des Verlustes ihrer Magnetisierbarkeit nicht bestimmen konnte.

Zwischen 67 und 70 % Kobalt liegt auf der Kurve des Beginnes der Krystallisation ein Maximum. Die Zusammensetzung der hier sich ausscheidenden Verbindung CoAl ergibt sich aus folgenden Tatsachen. Erstens verschwindet die Zeitdauer der Krystallisation bei 1165° (*Cc*) bei 68 % Kobalt und zweitens fanden sich in der Legierung mit 65 % Kobalt erhebliche Mengen einer neuen Krystallart, deren Menge mit abnehmendem Kobaltgehalt schnell zunimmt, während die Legierung mit 68.5 % Kobalt, deren Zusammensetzung der Verbindung CoAl entsprach, bei 1628° vollständig krystallisierte und aus unter sich homogenen Polyedern bestand.

Bei 1165° bildet sich durch Reaktion der Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes *C* auf die Krystalle der Verbindung CoAl die Verbindung Co_2Al_5. Die Bildung der Verbindung Co_2Al_5 trat ohne Unterkühlung ein, und die Zeitdauer der Krystallisation bei 1165° hat ein scharfes Maximum bei 46.5 % Kobalt. Ferner verschwindet die Zeitdauer der Krystallisation bei 940° zwischen 46—47 % Kobalt. Das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen der Zusammensetzung der Verbindung ist 46.5 % und der Formel Co_2Al_5 entspricht 46.54 % Kobalt.

Auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 60, 55, 52 und 50 % Kobalt wurden bei ungefähr 1110° sehr kleine Knicke gefunden. Da die Zeitdauer dieser Umwandlung mit abnehmendem Kobaltgehalt bis zu 50 % Kobalt zuzunehmen scheint, so konnte der betreffende Wärmeeffekt durch eine polymorphe Umwandlung der Verbindung Co_2Al_5 bedingt sein. Merkwürdigerweise war aber bei der Legierung mit 46.5 % Kobalt, welche die Zusammensetzung der Verbindung Co_2Al_5 besitzt, kein Wärmeeffekt bei 1110° wahrzunehmen. Da die Struktur der Legierungen keine Hinweise auf eine bei 1110° vor sich gehende chemische Reaktion ergab, so scheint es sich hier um eine polymorphe Umwandlung zu handeln, welche merkwürdigerweise in den Konglomeraten, welche keine Krystalle von CoAl enthalten, ausbleibt.

Auf dem Kurvenaste *CB* scheidet sich die Verbindung Co_2Al_5 primär aus, und diese Krystalle reagieren bei 940° mit der Schmelze *B* unter Bildung der dritten Verbindung Co_3Al_{13}. Die Formel dieser Verbindung wurde schon früher, wie erwähnt, von Brunck be-

hauptet und wird durch diese Untersuchung bestätigt. Da bei der Reaktion bei 940° Unterkühlungen von 4—8° regelmäfsig auftreten, so kann auf Grundlage der entsprechenden Zeitdauer die Zusammensetzung dieser Verbindung nicht bestimmt werden. Aber die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 644° wird zwischen 32.5 bis 34 % Kobalt Null, und zwar ergibt sich dieses Resultat sowohl aus Extrapolation der Zeitdauern bei 644° nach primärer Ausscheidung der Verbindung Co_3Al_{13}, als auch aus der Struktur. Die mikroskopische Untersuchung lehrte nämlich, dafs die Legierung mit 33.4 % Kobalt nach der Erhitzung auf 800° während 6 Stunden fast homogen wurde. Schliefslich scheint bei ungefähr 33 % Kobalt die Zeitdauer des Wärmeeffektes bei 550° ein Maximum zu haben. Wenn dieser Wärmeeffekt einer polymorphen Umwandlung Co_3Al_{13} entspricht, so würde auch dieser Befund die Formel Co_3Al_{13} bestätigen.

Auf dem Kurvenaste *BA* beginnt die Krystallisation mit Ausscheidung der Verbindung Co_3Al_{13} und schliefst mit der Krystallisation von praktisch reinem Aluminium. Von 33.4—0 % Kobalt nimmt in den Legierungen die Menge des hellen harten Strukturelementes Co_3Al_{13} beständig ab, und die Menge des Aluminiums, welches dieses Strukturelement umgibt, nimmt zu. Die Struktur der Legierungen zwischen 33.4—0 % Kobalt wird durch Fig. 4 verdeutlicht. Gerade wie bei den Nickel-Aluminiumlegierungen findet man auch bei den Kobalt-Aluminiumlegierungen einen kleinen Wärmeeffekt bei 550°. Die Zeitdauer dieses Wärmeeffektes, welcher in den Legierungen von 0—46.5 % Kobalt auftritt, ist sehr klein und beträgt im Maximum 15 Sekunden bei 8 g Legierung, die Bestimmung dieser Zeitdauer ist infolgedessen recht unsicher. Sie scheint von 2 bis zu etwa 20 % Kobalt abzunehmen, darauf bis zu 33 % Kobalt zuzunehmen und dann wieder von 33—46.5 % Kobalt abzunehmen. Es wäre möglich, dafs wir es hier nicht mit einem, sondern mit zwei durch verschiedene Ursachen bedingten Wärmeeffekten zu tun hätten, und dafs zufälligerweise diese beiden Wärmeeffekte bei derselben Temperatur auftreten. Der Wärmeeffekt in den aluminiumreichen Legierungen würde dann hauptsächlich durch eine chemische Reaktion, bei der sich aus Aluminium und Co_3Al_{13} eine karbolärmere Verbindung bildet, und der Wärmeeffekt in den Legierungen, welche mehr von der Verbindung Co_3Al_{13} enthalten, würde durch eine polymorphe Umwandlung der Verbindung Co_3Al_{15} bedingt sein. Dafs es sich hier um eine Umwandlung des Aluminiums selbst nicht

handelt, davon überzeugte ich mich durch folgende Versuche. Zwei Abkühlungskurven wurden mit je 70 g Aluminium aufgenommen, auf diesen Abkühlungskurven waren keine Wärmeeffekte bei 550° zu finden. Jedenfalls ist durch eine durch die Wärmeentwickelung bei 550° hervorgerufene Änderung in der Struktur der Legierungen nicht zu bemerken. Die Struktur dieser Legierungen ist sowohl bei langsamer Abkühlung, nachdem bei 550° die Wärmetönung aufgetreten ist, eine normale als auch nach dem Abschrecken der Legierungen mit $3\frac{1}{2}$, 5, 15, 20, 26, und 33.4 % Kobalt von 600° an. Ein Unterschied in der Struktur dieser langsam gekühlten oder abgeschreckten Legierungen konnte nicht gefunden werden.

Blei-Aluminium.

Heycock und Neville[1] stellten in ihrer Arbeit über die atomare Schmelzpunktserniedrigung von Wismut, Cadmium und Blei fest, dafs der Schmelzpunkt des Bleis durch Zusatz von Aluminium nicht merklich erniedrigt wird.

C. A. Wright[2] gab an, dafs beim Zusammenschmelzen von Aluminium mit Blei zwei Schichten gebildet werden. Er bestimmte analytisch die Zusammensetzung der beiden Schichten und fand, dafs die obere aluminiumreiche Schicht 1.91 % Blei, und dafs die untere bleireiche Schicht 0.07 % Aluminium enthielt. Neuerdings schmolz H. Pécheux[3] Aluminium und Blei in verschiedenen Verhältnissen zusammen und gab an, dafs in den Legierungen mit mehr als 10 % Blei drei Zonen zu unterscheiden sind: am Boden findet sich eine an Bleikrystallen reiche Zone, in der Mitte eine solche mit 3—10 % Blei und zu oberst soll sich eine an Aluminiumkrystallen reiche Zone finden. Sodann behauptet er, durchaus homogene Legierungen mit 2, 5 und 7 % Blei erhalten zu haben und gibt an, dafs die Temperaturen des Beginnes der Krystallisation dieser drei Legierungen wahrscheinlich ein wenig tiefer liegt als die des Aluminiums.

Bei der Ausarbeitung des Zustandsdiagramms der Blei-Aluminiumlegierungen wurde im allgemeinen ebenso verfahren wie bei den Kupfer-Aluminiumlegierungen. Das Aluminium wurde mit reinem Blei (Kahlbaum) zu je 5 ccm in Jenenser Glasröhren in einer

[1] C. T. Heycock und F. H. Neville, *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 888.
[2] C. A. Wright, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **11** (1892), 492 u. **13** (1894), 1014.
[3] H. Pécheux, *Compt. rend.* [2] **138** (1904), 1042.

Wasserstoffatmosphäre zusammengeschmolzen. Die Legierungen mit geringem Bleigehalt wurden in der Weise hergestellt, daſs zuerst das Aluminium geschmolzen und sein Schmelzpunkt bestimmt wurde, dann wurde Blei zugesetzt, gut umgerührt, und der Beginn der Krystallisation von neuem bestimmt.

Die Resultate sind in Tabelle 5 und im Zustandsdiagramm Fig. 5 zusammengestellt. Alle Abkühlungskurven dieser Legierungen

Tabelle 5.

Gewichts-°/₀ Blei	Temp. des 1. Haltepunktes in °C	Zeit des 1. Haltepunktes in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes in °C	Zeit des 2. Haltepunktes in Sek.
100	—	—	327	135
99.5	646	5	326	120
98	646	16	327	125
80	653	80	327	95
60	654	120	327	70
40	653	170	326	40
20	654	220	325	20
10	653	250	326	12
5	653	260	326	10
3	654	275	327	7
2	653	270	323	10
1	654	270	325	5
0	654	275	—	—

zeigen das Vorhandensein zweier Haltepunkte. Da bei der Abkühlung der flüssigen Blei-Aluminiummischungen immer je zwei Haltepunkte, von denen der eine beim Schmelzpunkt des Aluminiums, und der andere beim Schmelzpunkt des Bleis liegt, und da ferner die Zeitdauer der Krystallisation bei den Haltepunkten von reinem Blei an regelmäſsig abnimmt, so lösen sich gegenseitig flüssiges Blei und flüssiges Aluminium in nicht merklicher Weise. Die Löslichkeitskurve der beiden flüssigen Metalle Aa und Bb bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Aluminiums ist im Diagramm (Fig. 5) nur angedeutet. Über ihre Lage ist aber nichts bekannt.

In den Legierungen mit 1, 2, 3 und 5 °/₀ Blei sah man auf den Schliffflächen primär ausgeschiedene Aluminiumkrystalle, umgeben von sekundär gebildetem Blei. In diesen Legierungen war die Bildung zweier Schichten vor dem Beginn der Krystallisation nicht eingetreten. Die Krystallisation hat hier in einer Emulsion von Blei in

Aluminium begonnen. Die Bildung von zwei Schichten von Blei und Aluminium vor dem Beginn der Krystallisation war aber in allen Legierungen von 5—99.5 % eingetreten, da die erkalteten Reguli durchweg zwei Schichten von fast reinem Blei und von

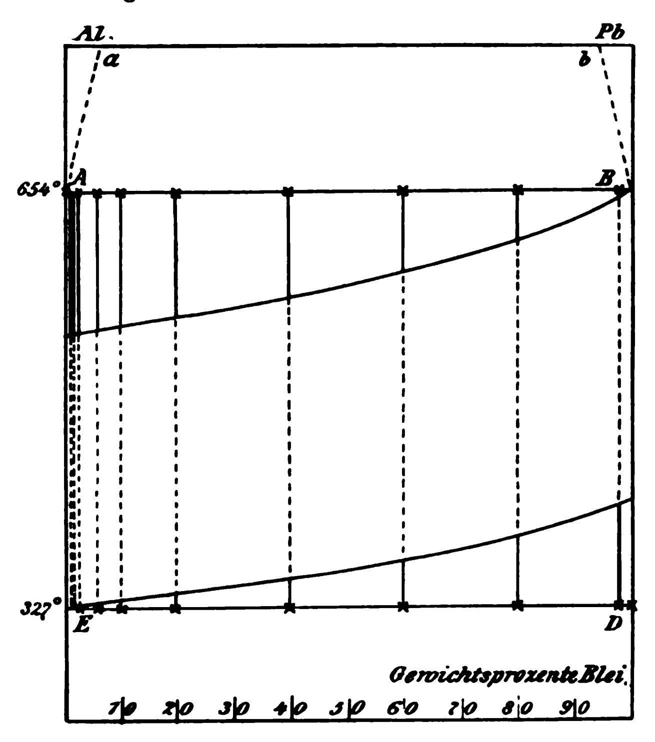


Fig. 5.

Aluminium mit einem geringen mikroskopisch wahrzunehmenden Bleigehalt zeigten. Auf dem bleireicheren Regulus mit 99.5 % Blei bestand die obere Schicht aus einem Tropfen Aluminium.

Cadmium-Legierungen.

C. A. Wright[1] bestimmte die gegenseitige Löslichkeit von Cadmium und Aluminium im flüssigen Zustande bei der Temperatur des Aluminiumschmelzpunktes und gab an, daſs das Cadmium bis zu 0.22 % Aluminium und daſs das Aluminium bis zu 3.39 % Cadmium auflöst.

[1] l. c.

Die Legierungen wurden in der Weise hergestellt, wie scl bei Blei-Aluminium beschrieben worden ist. In Tabelle 6 und Diagramm Fig. 6 sind die den Abkühlungskurven entnomme Angaben zusammengestellt.

Tabelle 6.

Gewichts-°/o Cadmium	Temp. des 1. Haltepunktes in ° C	Zeit des 1. Haltepunktes in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes in ° C	Zeit des 2. Haltepunktes in Sek.
Reines Cd	—	—	322	135
99	640	—	322	130
75	648	55	321	95
50	647	110	321	65
25	650	155	322	35
15	652	165	315	25
10	654	170	320	17
5	653	170	315	12
3	654	172	312	10
Reines Al	654	175	—	—

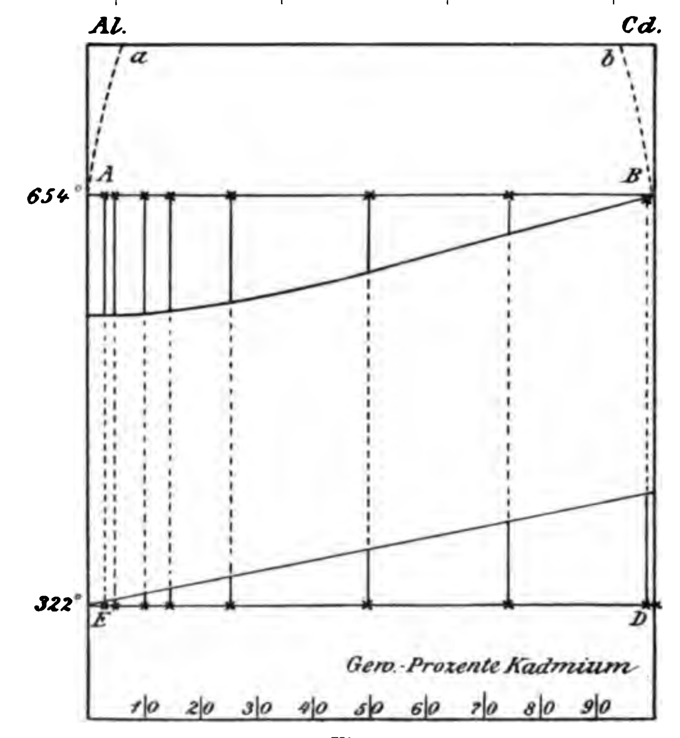


Fig. 6.

Schmilzt man Cadmium und Aluminium zusammen und läfst e gut durchgerührte Mischung abkühlen, so findet während der ›kühlung bei den mittleren Konzentrationen zweimal ein Halten r Temperatur statt. Diese Punkte liegen bei 654 und 322°, h. beim Schmelzpunkt des Aluminiums, resp. des Cadmiums. ıch hier war, wie bei den Blei-Aluminiumlegierungen in allen ıminiumreichen Reguli bis 5 % Cadmium eine cadmiumreiche hicht zwischen den primär gebildeten Aluminiumkrystallen zu ıden. Von 10 % Cadmium an war auch die cadmiumreiche Schicht utlich abgesondert von der aluminiumreichen. Da die Verhältnisse übrigen denen bei Blei-Aluminium ganz analog liegen, so ist das ›rhalten von Cadmium zu Aluminium dem des Bleis zu Aluminium nz ähnlich. Auch Cadmium und Aluminium sind beim Schmelz-nkt des Aluminiums nicht merklich ineinander löslich.

Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind in folgender Tabelle sammengestellt.

Tabelle 7.

ſetall-paar	Mischbarkeit in flüssigem Zustande	Mischbarkeit in krystallisiertem Zustande	Verbin-dungen	Schmelz-punkt der Verbindung in ° C
Al-Cu	Vollständige	Mischkrystalle von 0—4 % Cu	$CuAl_2$	590
		71—88.5 % Cu	CuAl	625
		91.5—100 % Cu	Cu_2Al	1050
Al-Fe	Vollständige	Mischkrystalle von 40—48 % Fe	$FeAl_3$	1145
		66—100 % Fe		
Al-Ni	Vollständige	Mischkrystalle von	$NiAl_3$	835
		68.4—81 % Ni	$NiAl_2$	1180
		87.5—100 % Ni	NiAl	1640
Al-Co	Vollständige	Mischkrystalle von	Co_3Al_{13}	940
		68.5—80 % Co	Co_2Al_5	1165
		90.5—100 % Co	CoAl	1628
Al-Pb	Mischungslücke v. 0—100 % Pb	—	—	—
Al-Cd	Mischungslücke v. 0—100 % Cd	—	—	—

Wir wollen uns zuerst mit den Legierungen des Aluminiums it den Metallen der Eisengruppe beschäftigen. Das Verhalten des

Aluminiums zu Kobalt und Nickel ist sehr ähnlich, sein Verhalten zu Eisen weicht in manchen Beziehungen vom Verhalten zu Kobalt und Nickel erheblich ab. Das Aluminium bildet mit den drei Metallen Eisen, Kobalt und Nickel in den eisen- kobalt- und nickelreicheren Legierungen magnetisierbare Mischkrystalle. Sieht man davon ab, dafs zwischen 40—66 % Eisen bei den Eisen-Aluminiumlegierungen die Verhältnisse nicht aufgeklärt sind, so ist die Existenz nur einer Eisen-Aluminiumverbindung $FeAl_3$ festgestellt. Dagegen bilden Kobalt und Nickel mit Aluminium je drei Verbindungen, von denen nur die Nickelverbindung $NiAl_3$ der Eisenverbindung $FeAl_3$ entspricht. Vergleicht man aber die Zustandsdiagramme der Kobalt-Aluminium- und Nickel-Aluminiumlegierungen, so sieht man, wie sehr nahe Kobalt und Nickel betreffs ihrer Verbindungsfähigkeit mit Aluminium verwandt sind. Der Verlauf der beiden Kurven des Beginnes der Krystallisation ist in fast allen Hauptpunkten fast derselbe und die Anzahl der Verbindungen ist in beiden Fällen gleich, nämlich drei. Die Verbindungen NiAl und CoAl sind nicht nur ihren Formeln nach identisch, sondern beide Verbindungen schmelzen zu einer homogenen Flüssigkeit bei 1640° resp. 1628°. Ihre Schmelzpunkte liegen also bedeutend höher als die Schmelzpunkte der reinen Metalle. Allerdings liegt der Schmelpunkt der Verbindung NiAl etwas höher als der Schmelzpunkt der Verbindung CoAl, während der Schmelzpunkt des Kobalts bei höherer Temperatur als der Schmelzpunkt des Nickels liegt. Die Formeln der beiden anderen Verbindungen $NiAl_2$ resp. $NiAl_3$ und Co_2Al_5 resp. Co_3Al_{13} sind indessen nicht analog. Diese vier Verbindungen schmelzen, indem sie in eine Flüssigkeit und in eine andere Krystallart zerfallen.

Das Verhalten von Aluminium zu Eisen, Kobalt und Nickel, welche zu einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne gehören, fügt sich also der von G. Tammann[1] aufgestellten Regel, nach der die Metalle einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne mit einem fremden Element entweder sämtliche Verbindungen eingehen oder sämtlich keine Verbindungen zu bilden imstande sind. Dieser Satz findet seine Bestätigung auch bei dem Verhalten des Aluminiums zu Kupfer, Silber und Gold, welche ebenfalls im Verbande einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne stehen. In Tabelle 8 sind die wichtigsten Daten betreffs des Verhaltens des Aluminiums zu Kupfer, Silber und Gold angegeben.

[1] G. Tammann, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 113.

Tabelle 8.

Metall-paar	Mischbarkeit in flüssigem Zustande	Mischbarkeit in krystallisiertem Zustande	Verbin-dungen	Schmelzp. d. Verbin-dung in °C	Polymorphe Umwandlungen
Al-Cu	Vollständige	Mischkrystalle von 0—4 % Cu	$CuAl_2$	590	
		71—88.5 % Cu	CuAl	625	
		91.5—100 % Cu	Cu_3Al	1050	
Al-Ag	Vollständige	Mischkrystalle von 88.6—92 % Ag	Ag_2Al	722	$\alpha Ag_2Al - \beta Ag_2Al$ bei 718°
		96—100 % Ag	Ag_3Al	770	$\alpha Ag_3Al - \beta Ag_3Al$ bei 610°
Al-Au	Vollständige	—	$AuAl_2$	1060	
			AuAl(?)	625	
			Au_2Al	625	
			Au_5Al_2(?)	575	
			Au_4Al(?)	545	

Auch die beiden Metalle Blei und Cadmium fügen sich der Regel, denn weder Blei noch Zinn,[1] die wieder zu einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne gehören, gehen mit Aluminium eine Verbindung ein, und auch bei den beiden Metallen Zink[2] und Cadmium, welche ebenfalls zu einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne gehören, geht die Verbindungsfähigkeit mit Aluminium ab.

Zum Schluſs möchte ich mir erlauben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Tammann, für seine Anregung zu dieser Arbeit, für sein Interesse und seine Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

[1] A. G. C. Gwyer, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 311.
[2] E. S. Shepherd, *Journ. Phys. Chem.* **9** (1905), 504.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1907.

Bestätigung des Faradayschen Gesetzes beim Stromdurchgang durch heisses Porzellan.

Von

F. Haber.

Nach Versuchen von A. Rieff und P. Vogt.

(IV. Mitteilung über die Knallgaskette.)

Mit 1 Figur im Text.

I. Gegenstand und Methode der Untersuchung.

Bei den Untersuchungen, welche ich in Gemeinschaft mit den Herren Fleischmann und Foster in dieser Zeitschrift über Gasketten bei hohen Temperaturen mitgeteilt habe,[1] ist Porzellan als Elektrolyt benutzt worden. Die Eigenschaft dieses Materiales, bei hohen Temperaturen elektrolytisch zu leiten, wurde dabei als sicher vorausgesetzt. Die Ausbildung der beobachteten Kräfte unter der Wirkung von Gasen auf die platinierten beiden Seiten eines Porzellanstückes und die Polarisierbarkeit der Anordnung berechtigten zu dieser Vorstellung. Auch konnte einerseits auf den Charakter des Glases als festen Elektrolyten, andererseits auf die Beobachtungen von Tołłoczko und mir[2] über die elektrolytische Natur des Leitvermögens erhitzter Barytsalze zur Stütze der Vorstellung Bezug genommen werden. Immerhin erschien es wichtig, den Nachweis direkt zu erbringen, dafs beim Stromdurchgang durch Porzellan das Faradaysche Gesetz erfüllt ist. Die Nützlichkeit dieses Nachweises wird zurzeit besonders einleuchtend erscheinen im Hinblick auf den Koenigsbergerschen[3] Versuch für das Leitvermögen fester Stoffe den metallischen Charakter in weitem Umfange nachzuweisen; ein Versuch, bei dessen Prüfung an der Hand literarischer Daten

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 245 u. 289.

[2] *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 407.

[3] *Jahrbuch für Radioaktivität u. Elektronik* **1907**, S. 158.

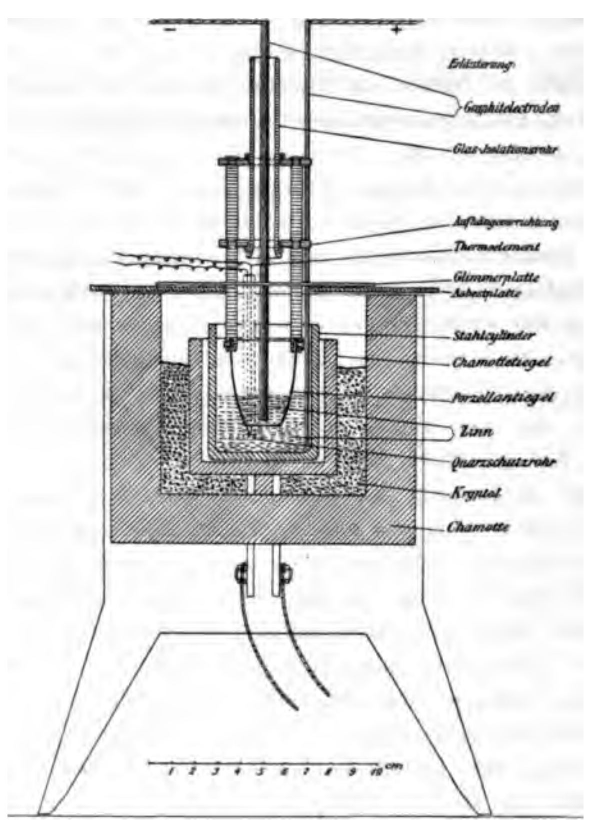
übrigens, wie beiläufig erwähnt sei, der Nachweis rein elektrolytischer Leitung in den von Tołłoczko und mir studierten Fällen versehentlich keine Erwähnung gefunden hat.

Die Bestätigung des Faradayschen Gesetzes beim erhitzten Porzellan bietet Schwierigkeiten, von denen Warburgs[1] wohlbekannte analoge Untersuchung beim Glase frei war. Denn das Leitvermögen des Porzellans erreicht einen zureichenden Wert erst bei Temperaturen, bei denen das für die spätere chemisch-analytische Untersuchung als Elektrodenmaterial sehr angenehme Quecksilber nicht mehr benutzbar ist. Auch ist die Durchführung der analytischen Untersuchung darum unvergleichlich verwickelter, weil als Ergebnis der Eektrolyse nicht ein einzelner Bestandteil des Elektrolyten im Elektrodenmaterial erscheint, sondern zahlreiche dem Porzellan entstammende Stoffe darin auftreten, deren Trennung und Bestimmung der kleinen Mengen wegen eine erhebliche Schwierigkeit bereitet. So erschien es rätlich, die Bearbeitung verschiedenen Beobachtern anzuvertrauen, welche die Elektrolyse in gleicher Weise ausführten, die aus ihr hervorgehenden Produkte aber in verschiedener Art analytisch untersuchten.

Bei der Ausführung der Elektrolyse war zu erwägen, dafs bei hoher Temperatur über die elektrolytische Leitfähigkeit der relativ leicht schmelzbaren Porzellanglasur, die ein kieselsäure- und tonerdereiches Glas darstellt, füglich kein Zweifel bestehen konnte. Mithin würde bei nicht-elektrolytischem Leitvermögen der Porzellanmasse die Anwendung glasierten Porzellans zur Ausführung der Versuche ein unklares Ergebnis verursacht haben. Deshalb wurden die Versuche an unglasiertem Porzellan ausgeführt. Als Elektrolyt wurden sogenannte Rosesche Tiegel der Königl. Porzellanmanufaktur in Berlin verwandt. Diese Tiegel, welche 3.8 cm hoch sind, an der Mündung 2.7 cm, am Boden 1.7 cm Durchmesser, eine Wandstärke von ca. 1 mm besitzen und etwa 7.8 g wiegen, sind für den genannten Zweck nur dann verwendbar, wenn sie vollkommen gleichförmige Wandstärke haben. Häufig findet man einzelne dünne kleine Stellen in der Wand, die man leicht

[1] Warburg, *Wied. Ann. d. Phys.* **21** (1884), 622; siehe auch Warburg u. Tegetmeier, *Wied. Ann. d. Phys.* **32** (1887), 447; **35** (1888), 455. — Tegetmeier, *Wied. Ann. d. Phys.* **41** (1890), 18. — Schultze, *Wied. Ann. d. Phys.* **36** (1889), 661. — Roberts-Austen, *Engineering* **59** (1895), 742; *Z. f. Elektrochem.* **2** (1896), 196. — Curie, *Compt. rend.* **130** (1886), 930. — Curie, *Lum. electr.* **29** (1888), 221. 255. 318.

gewahr wird, wenn man die Tiegel, mit der Öffnung dem Auge zugewandt, gegen das Licht hält. Sie erscheinen dann als helle Punkte. Die Verwendung solcher Stücke hat in allen Fällen zur Folge, dafs sich der Stromdurchgang, dem an der dünnen Wandstelle der vergleichsweise kleinste Widerstand dargeboten wird, auf



diesen Punkt konzentriert, womit eine Erhitzung über den Schmelzpunkt und ein Durchbruch an der betreffenden Stelle bedingt wird. Damit ist aber der Verlust des Versuches verknüpft.

Tadellose Tiegel können mit gutem Erfolge in der durch Fig. 1 dargestellten Anordnung als Elektrolyte verwendet werden. Die wesentlichen Merkmale der Anordnung sind die folgenden:

1. Als Stromzuführungen dienen auf beiden Seiten Graphitstäbe. Die Graphitkathode läfst sich nach dem Versuch sauber aus dem noch geschmolzenen Kathodenmetall herausheben.

2. Als Material für die Anode wie für die Kathode dient geschmolzenes Zinn, in welches der als Elektrolyt verwendete Porzellan-

tiegel eingehängt ist. Die Zinnmasse auf der Aufsenseite des Tiegels ist Anode, die Zinnmasse auf der Innenseite ist Kathode. Es ist erforderlich, die Verunreinigungen des kathodisch verwendeten Zinns sehr genau zu kennen, und es ist rätlich, möglichst reines Metall auf dieser Seite zu benutzen.

3. Der Zutritt des Luftsauerstoffes zum Kathodenraume ist tunlichst vermieden. Denn da an der Kathode Legierungen des Zinns mit den oxydablen Alkali- und Erdalkalimetallen entstehen, so ist zu befürchten, dafs der Luftsauerstoff dem Zinn diese Stoffe unter Oxydbildung nachträglich wieder entzieht, und sie, da die entstehenden Oxyde mit dem Porzellan reagieren, der analytischen Bestimmung entgehen läfst. Durch Auflegen einer Glimmerplatte, die in der Figur angegeben ist, tunlichste Abdeckung aller Öffnungen mit Asbest und Glimmer und Überleiten von Stickstoff wird dieser Gefahr einigermafsen gesteuert. Eine noch gröfsere Sicherheit wird dadurch geschaffen, dafs eine zweite Glimmerplatte oberhalb der Zinnfüllung, innerhalb des Rosetiegels, horizontal eingesetzt wird. Die Kathode wird durch eine genau passende Bohrung derselben in das Zinn geführt. Auf diese zweite Platte wird eine Lage Holzkohlenpulver gegeben, das allen etwa zutretenden Sauerstoff bei der hohen Temperatur zu Kohlenoxyd reduziert.

4. Die äufsere Zinnmasse befindet sich in einem Tiegel, der in einem Teil dieser Versuche aus Stahl, in einem anderen aus Korundmasse bestand. Die Korundtiegel verdanke ich der Güte des Herrn Dr. Buchner in Mannheim. In die anodische Zinnmasse taucht ein von einem Quarzschutzrohr umgebenes Thermoelement nach Le Chatelier.

5. Die Erhitzung erfolgt mittels Gleichstrom in einem Kryptolofen, wie ich ihn auch mit Tołłoczko benutzt habe. Es ist bei der hohen Versuchstemperatur nicht möglich gewesen, den Übertritt vagabundierenden Heizstromes vom Kryptol durch die Ofeninnenwand zum Aufsentiegel und durch diesen zum anodischen Zinn zu vermeiden. Indem aber nicht die dem anodischen Zinn zugeführte, sondern die vom kathodischen Zinn abgeführte Elektrizitätsmenge mit Hilfe des Silbergewichtscoulombmeters gemessen wurde, entfiel jeder Einflufs des vagabundierenden Stromes auf die Bestimmung. Denn die gesamte durch den Rosetiegel fliefsende Elektrizitätsmenge, gleichviel woher sie stammte, mufste durch die negative Elektrode und das an sie angeschlossene Silbergewichtscoulombmeter ihren Ausgang nehmen.

Weiter ist noch zu erwähnen, dafs sich im elektrolytiscl Stromkreis ein Milliampèremeter und — zum Schutz desselben eine Glühlampe und eine Sicherung befanden, um bei etwaig Durchschmelzen des Rosetiegels an einer unbeachteten dün Stelle einen plötzlichen den Mefsapparaten verderblichen Anst der Stromstärke zu verhindern.

II. Versuche von A. Rieff.

Diese Versuche wurden bei einer Temperatur von 800—10(ausgeführt. Schon bei einer Temperatur von 330° liefs sich Leitvermögen des Porzellans dadurch erkennen, dafs bei Anlegu einer Spannung von 110 Volt ein merklicher Ausschlag des Mi-ampèremeters entstand. Die Elektrolyse wurde indessen erst l gonnen, nachdem die Temperatur auf 800° gestiegen war. Alsda gingen unter einer Spannung von 55 Volt 15—20 Milliamp durch den Tiegel. Die vom Zinn benetzte Innenfläche desselben bet durchschnittlich $3^3/_4$ qcm. Die Stromdichte pro Quadratzentimeter v also anfänglich $4^1/_2$ Milliampère. Im Fortgang des Versuches sa sie dauernd. Wenn dieser Abfall einen kleineren Wert als et 3 Milliampère herbeizuführen drohte, so wurde durch Erhöhung (Spannung und der Temperatur dafür gesorgt, dafs der Strom ni unter diese Grenze sank. Die Elektrolyse dauerte 8—10 Stund Nach Beendigung des Versuches wurde der Tiegel mit dem katl dischen Zinn gehoben und nach dem Erkalten zerschlagen, wobei Scherben sich von dem kathodischen Zinn ohne Schwierigkeit mecl nisch loslösen liefsen. Zur Analyse wurde dieser Zinnkuchen du tagelange Behandlung mit starker Salzsäure gelöst, die Lösung fast Trockne eingeengt, um den grofsen Salzsäureüberschufs zu entfern Wasser zugefügt und dann das Zinn durch Einleiten von Schwe wasserstoff in die siedendheifse schwachsaure Lösung gefällt. I nachweislich zinnfreie Filtrat wurde eingeengt, mit Ammoniak v Eisen und Tonerde und danach mit Ammonoxalat vom Kalk befr Eisenoxyd und Tonerde wurden zuerst gemeinsam bestimmt. Da wurde das Gemenge beider Stoffe mit Kaliumbisulfat aufgeschloss die Schmelze gelöst, mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtriert, c Filtrat im Kohlensäurestrom erst vom Schwefelwasserstoff befr dann abgekühlt und mit Permanganat titriert. Zur Kontrolle wu die Lösung wieder reduziert und erneut titriert. Der oxalsa Kalk wurde wie üblich zu Oxyd verglüht und gewogen. Die v bleibende Lösung der Chloride des Magnesiums und der Alkal

wurde eingedampft, die Ammoniaksalze verjagt und die Masse gewogen. Merkliche Mengen Kohle, welche hätten entfernt werden müssen, waren in keinem Falle vorhanden. Dann wurden die drei Chloride in einen Platintiegel gebracht und darin mit reinem, vollständig ohne Rückstand flüchtigen Quecksilberoxyd und etwas Wasser erhitzt. Dadurch wurde die Masse in ein Gemenge der Alkalichloride mit Magnesiumoxyd übergeführt, indem das Quecksilber teils als Oxyd, teils als Chlorid wegging. Dieser erneut gewogenen Masse wurden die Chloride der Alkalien mit Wasser entzogen, während die zurückbleibende Magnesia mit Salzsäure gelöst, mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt und als Pyrophosphat zur Wägung gebracht wurde. Die Chloridlösung wurde eingedampft und der Rückstand gewogen. Dann wurde das Chlorkalium in Kaliumplatinchlorid verwandelt, das genau nach den Treadwellschen[1] Vorschriften zur Wägung gebracht und mit Hilfe des Treadwellschen Erfahrungsfaktors 0.3056 auf Kaliumchlorid umgerechnet wurde.

Das in diesen Versuchen verwendete Zinn enthielt als einzige bestimmbare Verunreinigung Eisen, und zwar lieferte 1 g desselben 0.36 bzw. 0.39 mg Fe_2O_3 bei 2 Bestimmungen. Diese Verunreinigung ist bei den im folgenden mitgeteilten Versuchen stets in Abzug gebracht.

Die Resultate derselben sind in der folgenden Tabelle vereinigt. Zunächst sind die im Kathodenzinn gefundenen Mengen fremder Stoffe in der Bestimmungsform angeführt, in der sie bei der Analyse erhalten wurden. Diese Mengen sind in Milligrammen angegeben. Man kann leicht berechnen, wieviel Coulombs erforderlich sind, um das in 1 mg Tonerde, Eisenoxyd usw. enthaltene Metall durch kathodische Abladung in das Kathodenzinn zu bringen. Diese nach dem Faradayschen Gesetz berechneten Zahlen sind in der dritten Kolumne ausgeführt. Multipliziert man sie mit den Gewichtsmengen, die in der zweiten Kolumne stehen, so erhält man die Elektrizitätsmengen, deren Durchgang durch das Porzellan die gefundenen Mengen der einzelnen im Kathodenzinn vorhandenen Stoffe nach dem Faradayschen Gesetz darein überführte. Diese Elektrizitätsmengen, ausgedrückt in Coulombs, finden wir in der vierten Spalte. Die berechneten Coulombs sind mit den im Silbergewichtscoulombmeter ermittelten verglichen.

---

[1] Lehrbuch der analyt. Chemie, Leipzig 1907, Bd. II, S. 39.

Versuch A.

Angewandt: 5.80 g Sn als Kathode; Temperatur: 800—850° C;
Ag im Coulombmeter: 70.7 mg.

Substanz	mg	Coulombs pro mg	Ber.: Coulombs
Al_2O_3	1.1	5.67	6.24
Fe_2O_3	3.3	3.63	11.98
CaO	3.7	3.45	12.77
$Mg_2P_2O_7$	6.9	1.73	11.93
KCl	8.4	1.29	10.84
NaCl	8.0	1.65	13.20
			66.96
		gefunden Coulombs	63.2
		Abweichung	+6 %

Versuch B.

Angewandt: 8.17 g Sn als Kathode; Temperatur: 900—1000° C;
Ag im Coulombmeter: 77.7 mg.

Substanz	mg	Coulombs pro mg	Ber.: Coulombs
Al_2O_3	4.3(?)	5.67	24.38(?)
Fe_2O_3	4.7	3.63	17.06
CaO	3.6	3.45	12.42
$Mg_2P_2O_7$	4.9	1.73	8.48
KCl	3.48	1.29	4.49
NaCl	4.92	1.65	8.12
			74.95(?)
		gefunden Coulombs	65.9
		Abweichung	+11.4 %(?)

Es wurden nur 0.8 mg Al_2O_3 bei der Ammoniakfällung gefunden. Aber bei den Alkalien und der Magnesia fanden sich hinterher noch 3.5 mg von Tonerde und (wenig) Eisenoxyd. Dieser Betrag wurde der Tonerde zugerechnet.

Versuch C.

Angewandt: 5.74 g Sn als Kathode; Temperatur: 800—900° C:
Ag im Coulombmeter: 93.3 mg.

Substanz	mg	Coulombs pro mg	Ber.: Coulombs
Al_2O_3	1.88	5.67	10.66
Fe_2O_3	2.99	3.63	10.85
CaO	3.5	3.45	12.08
$Mg_2P_2O_7$	7.8	1.73	13.49
KCl	11.5	1.29	14.84
NaCl	13.6	1.65	22.44
			84.36
		gefunden Coulombs	83.45
		Abweichung	+1 %

Beim vierten Versuch D wurde vom Kathodenzinn na
Versuch die Oberflächenschicht abgekratzt und nur der I

alyse unterworfen, um festzustellen, dafs die gefundenen Stoffe ·klich als Legierungsbestandteile der Masse gleichmäfsig innehnten.

Versuch D.

gewandt: 6.160 g Sn als Kathode. Davon abgekratzt 0.115 g, analysiert 6.045 g. Temperatur: 850—900° C. Ag im Coulombmeter: 80.9 mg.

Substanz	mg	Coulombs pro mg	Coulombs ber. für die analys. Menge	Coulombs ber. für die Gesamtmenge
Al_2O_3	1.0	5.67	5.67	5.78
Fe_2O_3	0.8	3.63	2.90	2.96
CaO	4.5	3.45	15.53	15.84
$Mg_2P_2O_7$	8.9	1.73	15.40	15.70
KCl	6.1_7	1.29	7.96	8.12
NaCl	9.3_3	1.65	15.39	15.70
			62.85	64.10
			gefunden Coulombs	72.36
			Abweichung	−9 %

Die Übereinstimmung, welche diese Versuche mit dem FARADAYhen Gesetz zeigen, ist, wie man erkennt, eine ausgezeichnete.)erraschend ist die Mannigfaltigkeit der im Kathodenzinn auf›tenden Stoffe. Es ist eine naheliegende Vermutung, dafs der 'ansport des Stromes durch die Wanderung und Abladung der kalimetallionen bewirkt wird. Setzt man dies voraus, so mufs man r Erklärung der Ergebnisse annehmen, dafs Zinn, welches mit ras Alkalimetall legiert ist, bei der Versuchstemperatur auf die ısse des Porzellans eine Einwirkung übt, welche zum Austausch s Natriums oder Kaliums durch die anderen Metalle führt, die ı Ergebnis der Analyse im Kathodenzinn auftreten. Um diese ırmutung zu prüfen, wurde zunächst reines Zinn im Rosetiegel ındenlang auf die Versuchstemperatur erhitzt, wobei es erweislich ine Fremdstoffe aufnahm. Dann wurden 5.239 g Zinn mit 46 mg ıtrium in einem Rosetiegel zusammengeschmolzen. Ein erhebher Teil des Natriums ging bei der Bereitung der Legierung ıter Feuererscheinung verloren. Die Masse wurde 3 Stunden auf ı0° C erhitzt und dann analysiert. Der Zinnkuchen, welcher etallisch blank und von Oxydkrusten frei war, enthielt:

	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	$Mg_2P_2O_7$	KCl	NaCl
mg	1.1_9	1.4	1.1	1.8	5.5_6	12.7_4
a-Äquiv. in mg	1.6_1	1.2_1	0.9_0	0.7_4	1.7_2	5.1_4

Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Resultaten, welche die ·nalysen des Kathodenzinns geliefert haben, so erkennt man, dafs

die Vorstellung primärer Wanderung und Abladung der Alkalimetallionen zur Deutung des Befundes gut ausreicht. Aus den Versuchen geht weiter hervor, dafs das Aluminiumsilicat bei 800—900° an der Stromleitung nicht merklich beteiligt ist.

Einigermafsen auffallend erscheinen in dem analytischen Ergebnis die vergleichsweise grofsen Mengen an Kalk und Magnesia. Beide Stoffe sind im Porzellan nur etwa zu $^1/_3$ bis $^1/_2$% anwesend, wie aus den später mitgeteilten Analysen hervorgeht. Die gröfste gefundene Menge von 8.9 mg Magnesiumpyrophosphat, welche 3.2 mg Magnesiumoxyd entspricht, stellt den Magnesiagehalt fast eines vollen Grammes der Porzellanmasse dar. Das ist etwas mehr als man vermuten sollte. Indessen ist ohne weiteres aus den Zahlen zu erkennen, dafs die Übereinstimmung von gefundenen und berechneten Coulombs auch dann eine gute bliebe, wenn durch eine analytische Unvollkommenheit Kalk und Magnesiumpyrophosphat ein wenig zu hoch gefunden sein sollten. Nicht vertreten ist unter den Produkten der Elektrolyse das Silicium. Eine Andeutung seiner spurenweisen Bildung kann vielleicht in dem dunklen Hauch gefunden werden, der sich wie später näher beschrieben, stets auf der Kathodenseite der Tiegelwand findet. Merkliche Mengen dieses Element hätten, wenn vorhanden, entweder beim lösen des Zinnkuchens zurückbleiben oder in der Lösung bei dem beschriebenen Analysengang gefunden werden sollen. Bei der Schwierigkeit, welche die Analyse so kleiner Mengen bietet, ist jedenfalls eine wertvolle Bestätigung des Ergebnisses darin zu sehen, dafs Herr Vogt bei ganz abweichendem analytischen Verfahren, wenn auch nicht ganz so gute, so doch ebenfalls befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Coulombs erhielt.

III. Versuche von P. Vogt.

Bei diesen Versuchen wurde die Spannung von 110 Volt schon angelegt, wenn die Masse noch kalt war, und die Temperatur wurde höher gesteigert. Bei Versuch I wurden 1250° erreicht, bei Versuch II wurde der Goldschmelzpunkt nicht überschritten, aber die Temperatur war immerhin höher als bei den Rieffschen Versuchen. Die höhere Temperatur bedingte stärkeren Strom und kürzere Versuchsdauer (ca. 3 Stunden). Sie verursachte auch ein etwas abweichendes Ergebnis, indem mehr Aluminium in das kathodische Zinn überging.



Der Gang der Analyse war der folgende. Zunächst wurde der kathodische Zinnkuchen unzerkleinert in verdünnte Salpetersäure gegeben, die ihn ziemlich rasch in Metazinnsäure verwandelte. Nach beendetem Angriff wurde die überschüssige Salpetersäure verdampft, um etwa noch lösliche Anteile von Zinnsäure unlöslich zu machen, und dann die Masse mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen. Die entstehende Lösung enthielt alle durch die Elektrolyse in das Zinn übergegangenen Stoffe. Sie wurden zunächst gemeinsam als Sulfate bestimmt, indem die salpetersaure Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Schwefelsäure abgedampft und der Rückstand nach dem Erhitzen auf beginnende Rotglut gewogen wurde. Dann wurden die Sulfate gelöst und Tonerde und Eisen mit Ammoniak gefällt und gemeinsam bestimmt. Die beiden Oxyde wurden danach durch Aufschlufs mit Kaliumbisulfat in Lösung gebracht und das Eisen im Aufschlufs mit Nitroso-β-Naphtol gewichtsmäfsig ermittelt. Die Tonerde ergab sich dann aus der Differenz. Der von Eisen und Tonerde befreiten Lösung wurde der Kalk als Oxalat entzogen. Die rückständige Flüssigkeit wurde verdampft, die Magnesia mit Baryt zur Abscheidung gebracht, abfiltriert, als Sulfat wieder gelöst, als phosphorsaure Ammoniakverbindung erneut gefällt und als Pyrophosphat gewogen. Schliefslich wurde wieder der Barytüberschufs mit Schwefelsäure aus dem Filtrate entfernt und die Alkalisulfate gemeinsam zur Wägung gebracht. Es blieb dann noch übrig Kalium und Natrium zu trennen, was nach Rose-Finkener[1] mit Kaliumplatinchlorid bewirkt wurde. Das Gemenge von Sulfat und Kaliumplatinchlorid wurde im Wasserstoffstrom geglüht, der Glührückstand von den Alkalisalzen durch Auswaschen befreit und als Platin gewogen.

Die Resultate, welche erhalten wurden, nachdem zwei Vorversuche vorangegangen waren, sind in der folgenden Tabelle vereinigt. Das benutzte Zinn war ein anderes als bei den Rieffschen Versuchen. Es wurden stets ca. 6 g desselben angewandt, die nach der Analyse nicht mehr als 0.24 mg Blei, 0.18 mg Eisen und 0.78 mg Zink enthielten. Diese Verunreinigungen wurden vernachlässigt.

Die gefundenen Mengen sind in Sulfate umgerechnet und diese Gewichte in der letzten Spalte vermerkt und am Fufse derselben addiert. Das zu Beginn der Analyse bestimmte Sulfatgewicht ist zum Vergleich angeführt.

[1] Lehrbuch der analytischen Chemie, Leipzig 1871, Bd. II, S. 923.

Versuch I.

Substanz	mg	Coulombs pro mg	Berechnet Coulombs	Berechnet als Sulfat
Al_2O_3	6.4	5.67	36.3	21.4
Fe_2O_3	0.5	3.63	1.8	1.2
CaO	0.9	3.45	3.1	2.2
$Mg_2P_2O_7$	0.7	1.73	1.2	0.8
KCl	16.0	1.29	20.7	} 25.4
NaCl	5.5	1.65	9.1	
			72.2	51.0
		gefunden	106.5	42.5
		Abweichung	−32 %	+20 %

Versuch II.

Substanz	mg	Coulombs pro mg	Berechnet Coulombs	Berechnet als Sulfat
Al_2O_3	14.0	5.67	79.38	46.93
Fe_2O_3	1.4	3.63	5.08	3.50
CaO	1.5	3.45	5.18	3.64
$Mg_2P_2O_7$	0.8	1.73	1.38	0.86
KCl	21.85	1.29	28.19	} 40.60
NaCl	12.40	1.65	20.45	
			139.66	95.53
		gefunden	126	83.20
		Abweichung	+11 %	+15 %

Der Analysengang, auf welchem diese Resultate gewonnen wurden, ist minder zeitraubend als der RIEFFsche, da die Verwandlung des Zinns in Metazinnsäure nur Stunden, die Auflösung in Salzsäure aber Tage erfordert. Die Zahl der Operationen, welche für die Trennungen benötigt werden, ist andererseits erheblich gröfser. Die Resultate selbst angehend ist zu bemerken, dafs Kalk und Magnesia hier kleiner gefunden wurden als bei den Versuchen von Herrn RIEFF, doch ist die abweichende Zeitdauer und die höhere Temperatur im Auge zu behalten. Die Übereinstimmung ist im zweiten Versuch sehr gut, besonders wenn man erwägt, dafs die Summe der Sulfate bei der Berechnung aus den Einzelwerten um fast denselben Betrag zu grofs herauskommt, wie die Summe der berechneten Coulombs. Der erste Versuch liefert minder gute Übereinstimmung.[1] Ein besonderes Interesse gewinnen diese beiden

[1] Die Erinnerung an dem Umstand, dafs oberhalb 1000° C Wasserstoffgas das Porzellan in Berührung mit Platin unter Bildung von Platinsilicid angreift, kann die Vermutung erwecken, dafs auch der elektrische Strom im vorliegenden Falle Silicium gebildet hat, das im geschmolzenen Zinn in Lösung

Versuche dadurch, dafs die Scherben der benutzten Tiegel, soweit sie mit dem Anoden- und Kathodenzinn in Berührung gewesen waren, gesammelt, analysiert und ihre Zusammensetzung mit der des ursprünglichen Porzellans verglichen wurde, das zu diesem Zwecke ebenfalls sorfältig analysiert wurde.[1]

Zur Analyse des Roseschen Tiegel wurde 1 g der gebeutelten Masse mit 7 g eines Natriumbicarbonats geschmolzen, dessen Verunreinigungen durch gesonderte Bestimmung ermittelt waren. Das Bicarbonat enthielt:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO
0.010	0.016	0.014	0.003 %

Diese Verunreinigungen wurden bei der Berechnung der Zusammensetzung des Porzellans aus den Analysenzahlen berücksichtigt.

Die alkalische Schmelze wurde mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure abgedampft, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Die durch mehrfache Wiederholung dieser Operation vollständig unlöslich gemachte Kieselsäure wurde aus dem Gewichtsverluste bestimmt, der beim Abrauchen mit Flufssäure eintrat. Der dann verbleibende geringe Rückstand wurde mit den kieselsäurefreien Anteilen weiter verarbeitet. Aus der kieselsäurefreien Lösung wurden mit Ammoniak Tonerde, Eisenoxydhydrat und Titansäure gefällt, durch erneute Auflösung und Fällung rein abgeschieden, dann gewaschen, geglüht und gewogen. Das Gemenge der drei Stoffe wurde dann mit Kaliumbisulfat geschmolzen, die Schmelze gelöst, die Lösung bis zur schwachsauren Reaktion abgestumpft, das Eisen

gegangen ist. Damit fände das Defizit von 32 % in den berechneten Coulombs eine bequeme Erklärung. Denn die zur Ableitung der berechneten Coulombs verwendeten Gewichte der Einzelstoffe können in keinem Falle mitgewogenes Silicium oder mitgewogene aus dem Silicium entstandene Kieselsäure enthalten. Das analytische Vorgehen schliefst dies offenbar völlig aus. Indessen besteht für diese Vermutung kein zureichender Grund, und wenn man sie annehmen wollte, so bliebe die positive Abweichung des berechneten Sulfatgewichtes gegen das gefundene damit völlig unerklärt, da ein Übergang von Silicium als lösliche Kieselsäure in das Metazinnsäurefiltrat einen Fehler vom entgegengesetzten Vorzeichen bedingen würde.

[1] Die Analyse der Scherben wurde nach Abschlufs der Versuche in Karlsruhe, während der Ferien in dem Laboratorium der französischen Staatsmanufaktur in Sèvres unter Leitung des technischen Direktors der Manufaktur Herrn G. Vogt sen. ausgeführt, dessen hervorragendes Sachverständnis auf diesem Gebiet bekannt ist.

mit schwefliger Säure zu Oxydulsalz reduziert, und durch zweistündiges Kochen die Titansäure gefällt.[1] Im Filtrat wurde das Eisen mit Nitroso-β-naphtol bestimmt. Die Tonerde ergab sich aus der Differenz. Der von Kieselsäure, Tonerde, Eisen und Titan befreiten Lösung wurde der Kalk als Oxalat und die Magnesia als phosphorsaure Ammoniakverbindung entzogen. Der oxalsaure Kalk enthielt noch etwas Tonerde. Er wurde nochmals gelöst, und diese kleinen Mengen Tonerde mit Ammoniak gefällt. Der erneut als Oxalat abgeschiedene Kalk wurde dann zu Oxyd verglüht und gewogen.

Andererseits wurde 1 g der Masse mit Flufssäure und Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand gelöst und darin Tonerde, Eisen, Titansäure und Kalk, in derselben Weise wie oben beschrieben, bestimmt. Die verbleibende Lösung wurde dann eingedampft, die Ammoniaksalze verjagt, der Rückstand gelöst und zur Abscheidung der Magnesia mit Barythydrat versetzt. Dem ausgeschiedenen Niederschlag von Baryumsulfat und Magnesiumhydroxyd wurde mit Schwefelsäure die Magnesia entzogen, die als Pyrophosphat bestimmt wurde. Aus dem Filtrat, welches Kali, Natron und überschüssigen Baryt enthielt, wurde der Baryt mit Schwefelsäure entfernt. Die Alkalien wurden zusammen als Sulfate zur Wägung gebracht und durch Platinchlorid nach ROSE-FINKENER (l. c.) getrennt. Aus diesen Bestimmungen ergab sich folgende Zusammensetzung der Masse:

SiO_2	67.42
Al_2O_3	26.55
Fe_2O_3	0.83
TiO_2	0.54
CaO	0.41
MgO	0.35
K_2O	3.31
Na_2O	0.74
Glühverlust	0.19
Summa	100.34

Herr Professor WÖHLER hat die Güte gehabt, in der ihm unterstellten analytischen Abteilung des hiesigen chemischen Institutes Vergleichsbestimmungen ausführen zu lassen. Dieselben betrafen

[1] Diese klassische Methode der Titansäuretrennung wird in TREADWELLS Lehrbuch der analytischen Chemie, Leipzig 1907, Bd. II, S. 94 als ungenau widerraten. Indessen ist im Auge zu behalten, dafs für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung nur die Summe von Titansäure und Tonerde eine Rolle spielt, so dafs eine Unvollkommenheit der Methode, wenn vorhanden, nicht von Belang ist.

den Gehalt an Kieselsäure, an Tonerde einschliefslich Eisenoxyd und Titansäure, ferner den Gehalt an Kalk und die Summe der Alkalien. Die Kieselsäure wurde dreimal scharf zu 67.4 °/₀ gefunden. Für den Kalk ergab sich 0.46 °/₀, für die Summe der Alkalien bestimmt als Sulfate und berechnet als K_2O 4.20 °/₀, im Mittel mehrerer Bestimmungen. Berechnet man das Sulfatgewicht, welches 3.31 °/₀ K_2O und 0.74 °/₀ Na_2O entspricht, und rechnet man dieses Sulfatgewicht in K_2O um, so erhält man 4.17 °/₀, statt der bei den Kontrollbestimmungen gefundenen 4.20 °/₀. Die Übereinstimmung geht also noch über die Zehntel Prozente hinaus. Lediglich bezüglich der Summe von Tonerde, Eisenoxyd und Titansäure bestand eine Differenz, welche die Gröfsenordnung der Zehntel Prozente erreichte, indem diese Summe bei den Kontrollbestimmungen etwas niedriger gefunden wurde. Da die Vogtsche Analyse statt 100 °/₀ vielmehr 100.34 °/₀ ergibt, so ist nicht undenkbar, dafs die aus ihr hervorgehende Summe von Tonerde, Eisenoxyd und Titansäure um etwa 0.3 °/₀ zu hoch ist, worauf die später erörterten Umstände hindeuten.

Die Analyse der elektrolysierten Scherben begegnet einer Schwierigkeit. Hebt man nämlich den Tiegel nach beendetem Versuch aus der noch flüssigen Schmelze, läfst ihn erkalten und zerschlägt ihn, so kann man die Scherben von dem kathodischen Zinnkuchen mechanisch gut ablösen, obwohl sie leidlich fest daran haften. Nach diesem Ablösen findet man als einzige Veränderung einen minimalen dunklen Anflug am Porzellan. Die Trennung vom Anodenzinn gelingt hingegen nicht so glatt. Auf der anodischen Aufsenseite haftet vielmehr ein gelblicher Überzug von Zinnsäure mit Zinnpartikeln in der Art einer Glasur, so dafs seine mechanische Entfernung nicht vollständig möglich ist, ohne Porzellanmasse mit zu entfernen. Für die Vergleichsanalyse wurden die Anteile der beiden Tiegel von Versuch I und II verwandt, die mit dem geschmolzenen Zinn in Berührung gewesen waren. Sie wogen nach tunlichster mechanischer Reinigung 3.63 g. Davon wurden einige, sichtlich noch stark mit Zinn verunreinigte Stückchen im Gewicht von 0.15 g abgesondert und der Rest eine Stunde lang mit Salzsäure vom spez. Gew. 1.2 auf dem Wasserbade behandelt. Dadurch verminderte sich das Gewicht der Scherben um 0.1 g. Dennoch enthielt die Masse danach noch Zinn, welches im Gange der Analyse als Zinnsäure isoliert und als solche prozentisch berechnet 0.78 °/₀ der Masse ausmachte. Dieser Zinngehalt der Masse ist eines der Kennzeichen

für den elektrolytischen Charakter des Leitvermögens des Porzellans. Denn bei metallischem Leitvermögen desselben sollte das Zinn sich auf der positiven Seite ebenso leicht wie auf der negativen vom Porzellan trennen. Ob der Zinngehalt von einem Einwandern von Zinnionen in die Masse des Porzellans herstammt, oder ob sich auf der anodischen Seite Zinn oxydiert, das danach mit Kieselsäure zusammentritt, läfst sich nach den Versuchen nicht wohl entscheiden. Für den Vergleich der übrigen Bestandteile ist das Zinn nur insofern von Belang, als eine geringe Unsicherheit über das Gewicht der zinnfreien Scherbenmasse dadurch entsteht. Wir dürfen indessen jedenfalls ohne Bedenken 3.35 g für die zinnfreie Scherbenmasse der in Arbeit genommenen 3.48 g und rund 3.5 g für die zinnfreien Anteile der Gesammtmasse von 3.63 g setzen. Die Zusammensetzung dieser zinnfreien Masse ergab sich durch die Analyse folgendermafsen. (Die früher mitgeteilten Zahlen für das ursprüngliche Porzellan sind darunter gestellt.)

	SiO_2	Al_2O_3 Fe_2O_3 TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverlust	Sa
Scherben	68.51	28.20	0.40	0.33	2.28	0.72	—	100.44
Ursprüngl. Tiegelmasse	67.42	27.92	0.41	0.35	3.31	0.74	0.19	100.34

Man erkennt sogleich die erhebliche Abnahme, welche das Kali erfahren hat. Sie gibt Zeugnis davon, dafs Alkalimetallionen aus dem Porzellan unter der Wirkung des Stromes nach der Kathode hin auswandern. Eine Ableitung des Gewichtsverlustes, welchen die Scherben durch die Elektrolyse erlitten hatten, aus der Analyse des ursprünglichen und des veränderten Porzellans kann nicht genau ausfallen, da die kleinen Zusammensetzungsunterschiede schon in die Fehlergrenzen der Analyse fallen. Immerhin ist es von Interesse, den Vergleich der direkt im Kathodenzinn gefundenen Stoffe mit den Gewichtsänderungen der Scherben auszuführen. Nach den direkten Bestimmungen hatte das Porzellan bei den Versuchen I und II zusammen verloren:

	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
mg	22.3	2.4	0.5	23.9	9.5

Aus den Analysen des ursprünglichen und des elektrolysierten Porzellans berechnen sich hingegen folgende Zahlen, wenn wir davon ausgehen, dafs die zinnfreien Scherben 3,5 g wogen und mit der Zusammensetzung dieser 3,5 g die Zusammensetzung jenes Ge-

wichtes an ursprünglichem Porzellan vergleichen, in welchem gleichviel Kieselsäure vorhanden war. Diese Art des Vergleiches ist dadurch vorgezeichnet, dafs die Kieselsäure offenbar der einzige zweifellos unverändert bleibende Bestandteil des Porzellans ist.

	SiO_2	Al_2O_3 Fe_2O_3 TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
mg in 3.5 g d. zinnfreien Scherben	2387.3	982.7	13.9	11.5	79.5	25.1
in der entsprechenden Menge ursprünglichen Porzellans . . .	2387.3	988.6	14.5	12.4	117.2	26.2
Gewichtsverlust mg	—	5.9	0.6	0.9	37.7	1.1
direkt gefunden	—	22.8	2.4	0.5	23.9	9.5

Wenn man Kali und Natron zusammen statt gesondert betrachtet so lehrt der Vergleich, dafs abgesehen von der Tonerde eine überraschend nahe Übereinstimmung besteht. Dieselbe tritt noch besser hervor, wenn wir statt der mg die ihnen entsprechenden Coulombs vergleichen:

Coulombs entsprechend:	$Al_2O_3 +$ $Fe_2O_3 + TiO_2$	CaO	MgO	$K_2O +$ Na_2O
berechnet aus I und II	122.6	8.3	2.6	78.4
ber. aus d. Analyse d. Porzellans und der Scherben	33.5	2.1	4.3	80.7

Offenbar besteht eine erhebliche Unstimmigkeit nur hinsichtlich des Anteils, den Tonerde, Eisenoxyd und Titansäure an den in das Kathodenzinn übergehenden Stoffen ausmachen. Es handelt sich um ein Defizit von 16 mg Tonerde, zu dessen Erklärung ein Fehler von 0.4 $^0/_0$ im Tonerdegehalt des ursprünglichen Porzellans oder der Scherben ausreichen würde.

IV. Zusammenfassung:

Wer mit den Schwierigkeiten vertraut ist, welche die chemische Analyse von Silicaten und von Legierungen mit zahlreichen Einzelbestandteilen bietet, wird die Übereinstimmung der im vorstehenden geschilderten Versuchsergebnisse mit den nach dem Faraday-schen Gesetze bei elektrolytischer Leitung des Porzellans erwarteten Werten ausgezeichnet finden. Das rein elektrolytische Leitvermögen des Porzellans darf danach als sichergestellt bezeichnet werden.

Im einzelnen entnehmen wir den mitgeteilten Daten, dafs das Porzellan von 300° C aufwärts ein deutliches Leitvermögen zeigt. Zwischen 300 und 900° verhält sich das Aluminiumsilicat, welches die Hauptmasse des Porzellans ausmacht, wie ein nicht

leitendes Lösungsmittel, in welchem die Alkalisilicate als leitende Stoffe in fester Lösung vorhanden sind. Die Wegwanderung der Alkalimetallionen von der Anodenseite nach der Kathodenseite ruft eine Verarmung der anodischen Grenzschicht des Porzellans an Alkalimetall hervor, welche eine grofse Erhöhung des Leitungswiderstandes veranlafst. Besteht die Anode aus geschmolzenem Zinn, so bildet sich auf der Anodenseite eine Art Zinnglasur. Aber es ist nicht ausgemacht, ob Zinnionen in das Porzellan einwandern, und wenn sie es tun, so ist ihre Beweglichkeit jedenfalls zu gering, um das Auftreten des vom Alkaliverluste herrührenden grofsen Widerstandes zu hindern. Oberhalb 900° scheint ein mit der Temperatur zunehmendes Leitvermögen des Aluminiumsilikates zu bestehen. Ein solches Auftreten elektrolytischer Leitfähigkeit bei dem Aluminiumsilikat wäre ein Analogon zu dem von Tołłoczko und mir beim reinen Chlorbarium vor einigen Jahren mehrere hundert Grad unter dem Schmelzpunkt nachgewiesenen, rein elektrolytischen Leitvermögen.

Anhang.

Es sei mir gestattet, bei dieser Gelegenheit einen Irrtum zu berichtigen, den ich in einem beiläufigen Punkte bei Gelegenheit meiner III. Mitteilung über die Knallgaskette begangen habe. Ich habe in jener Mitteilung[1] dargelegt, dafs für die Kraft, welche an der Sauerstoffelektrode in der Groveschen Kette besteht, nur der Dissoziationsdruck des anwesenden Platinoxyds mafsgeblich ist, während der höhere Druck des Sauerstoffgases, den wir experimentell anwenden, wenn wir Sauerstoff von einer Atmosphäre zuleiten, ohne Wirkung auf die Kraft ist. Bei Erläuterung dieser Vorstellung habe ich unter anderem auf Seite 359 der angezogenen Arbeit gesagt, dafs die Messung der elektromotorischen Kraft und des Temperaturkoeffizienten nach der Helmholtzschen Formel auf die Wärmetönung der Bildung des Wassers auch dann führt, wenn die Dissoziationswärme des Platinoxyds einen merklichen Betrag erreicht. Diese Bemerkung ist nicht zutreffend. Denn da der Dissoziationsdruck des Platinoxyds sich mit der Temperatur ändert, wenn die Dissoziationswärme einen merklichen Betrag hat, so entspricht der Temperaturkoeffizient der Kette, den man experimentell findet, einer

$$A = RT\ln K_p - RT\ln\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}\cdot p_{O_2}^{1/2}}$$

[1] *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 356.

Summe von zwei Gröfsen, nämlich einerseits der Kraftänderung, welche die Knallgaskette bei konstantem Drucke aller beteiligten Stoffe durch die Temperaturerhöhung erfährt und zweitens der Änderung, welche der wirksame Sauerstoffdruck, d. h. der Dissoziationsdruck des Platinoxyds durch den Zuwachs der Temperatur erleidet. Dementsprechend setzt sich auch die Wärme, welche wir aus dem Temperaturkoeffizienten und aus der Kraft der Kette berechnen, aus der Bildungswärme des Wassers und der Dissoziationswärme des Platinoxyds zusammen. Diese Verhältnisse sind ganz denen analog, welche es mit sich bringen, dafs die Kraft der GROVEschen Kette in Verknüpfung mit ihrem Temperaturkoeffizienten nicht auf die Wärmetönung der Bildung gasförmigen, sondern flüssigen Wassers führt. Man übersieht den gesamten Zusammenhang am einfachsten, wenn man die VAN'T HOFFsche Formel für die Bildung von Wasserdampf aus den Elementen nach der Temperatur differenziert, nachdem man beide Seiten zuvor durch T dividiert hat:

$$\frac{d\left(\frac{A}{T}\right)}{dT} = R\frac{d \ln K_p}{dT} - R\frac{d \ln p_{H_2O}}{dT} + R\frac{d \ln p_{H_2}}{dT} + R\frac{d \ln p_{O_2}^{1/2}}{dT}.$$

Nun ist bekanntlich

$$R\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q'_{(p)}}{T^2},$$

wo Q'_p die Bildungswärme eines Moles Wasserdampf aus den Elementen bei konstantem Druck und T^0 bedeutet. Bezeichnen wir ferner mit Q'' die Bildungswärme eines Moles Wasserdampf aus flüssigem Wasser, mit Q''' die Zerfallswärme eines Hydrürs, welche ein Mol Wasserstoff abgibt, mit Q'''' die Zerfallswärme eines Oxyds, welches ein halbes Mol Sauerstoff abgibt, so ist nach der Lehre vom heterogenen Gleichgewicht

$$R\frac{d \ln p_{H_2O}}{dT} = -\frac{Q''}{T^2}$$

$$R\frac{d \ln p_{H_2}}{dT} = -\frac{Q'''}{T^2}$$

$$R\frac{d \ln p_{O_2}^{1/2}}{dT} = -\frac{Q''''}{T^2}.$$

Setzen wir diese Werte auf der rechten Seite ein, während wir auf der linken Seite die Differentiation ausführen, so kommt

$$\frac{1}{T}\frac{dA}{dT} - \frac{A}{T^2} = -\frac{1}{T^2}(Q'_p - Q'' + Q''' + Q'''')$$

oder

$$A - T\frac{dA}{dT} = Q_p - Q'' + Q''' + Q''''.$$

Diese Formel würde eine Kette zeichnen in welcher für den wirksamen Wasserstoffdruck ein Hydrür, für den wirksamen Sauerstoffdruck ein Oxyd und für den wirksamen Wasserdampfdruck reines Wasser maſsgeblich wäre.

Bleiben die Gasdrucke bei $T + dT$ dieselben wie bei T, so verschwinden alle Glieder der rechten Seite bis auf das erste. Ändert sich bei der Erwärmung ausschlieſslich der Wasserdampfdruck, so geht die rechte Seite über in

$$Q'_p - Q''.$$

D. h., in die Bildungswärme eines Moles Wasserdampf aus den Elementen minus der (negativen) Verdampfungswärme eines Moles Wasser also in die Bildungswärme eines Moles flüssigen Wassers aus den Elementen. Ändert sich auch der Sauerstoffdruck gemäſs der von mir erläuterten Vorstellung, aber nicht der Wasserstoffdruck, so wird die rechte Seite

$$Q'_p - Q'' + Q'''$$

also gleich der Bildungswärme eines Moles flüssigen Wassers plus der Zerfallswärme derjenigen Menge des maſsgeblichen Platinoxyds, welche ein halbes Mol Sauerstoff beim Zerfall in Freiheit setzt.

Diese Überlegungen bezüglich des Platinoxyds gelten dann, wenn das Platin und Platinoxyd selbständige feste Phasen sind. Bilden die beiden eine feste Lösung, wie nach neueren Untersuchungen von L. Wöhler, Karlsruhe[1] nahegelegen ist, so geht auch noch die Lösungswärme in die Betrachtung ein. Es erscheint dann möglich, daſs durch die Dazwischenkunft des Lösungsvorganges der für die Kraft der Kette maſsgebliche Dissoziationsdruck des Platinoxyds trotz nicht unerheblicher Dissoziationswärme desselben praktisch bei Temperaturänderungen konstant bleibt. Man kann also auch ein Platinoxyd von erheblicher Bildungswärme im Sinne meiner Ausführungen an der Sauerstoffelektrode der Groveschen

[1] Nach freundlicher Privatmitteilung von Prof. Wöhler. Die bezügliche Untersuchung ist noch nicht publiziert.

Kette annehmen, aber man mufs dann eine Hilfsvorstellung über die feste Lösung, die dasselbe mit Platin bildet, heranziehen, um zu begründen, dafs sich aus dem Temperaturkoeffizienten und der Kraft der Kette die Bildungswärme des Wassers richtig berechnet. Ohne eine solche Hilfsvorstellung ist über den Schlufs von Nernst und v. Wartenberg nicht hinauszukommen, nach welchem die Dissoziationswärme des mafsgeblichen Platinoxyds eine geringe sein mufs.

Karlsruhe, Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1907.

Revision des Atomgewichtes von Blei.

I. Mitteilung: Die Analyse von Bleichlorid.

Von

GREGORY PAUL BAXTER und JOHN HUNT WILSON.[1]

Obwohl Blei eines der bekanntesten Elemente ist, hat man seinem Atomgewicht bisher nur verhältnismäfsig wenig Aufmerksamkeit geschenkt, so dafs der jetzt allgemein angenommene Wert fast allein auf der Untersuchung von STAS basiert.[2] Von den älteren Untersuchungen über diese Konstante besitzen die von DÖBEREINER[3] und LONGCHAMPS[4] kaum mehr als historisches Interesse. Die ersten Zahlen, die auf Genauigkeit Anspruch machen können, rühren von BERZELIUS[5] her, welcher Werte zwischen 206.7 und 207.3 durch Reduktion von Bleioxyd im Wasserstoffstrom erhielt. BERZELIUS synthetisierte auch das Sulfat aus metallischem Blei, wobei er 207.0[6] fand. Kurz darauf unterwarf TURNER[7] das erste

---

[1] Aus den *Proc. Amer. Acad.* **45** (1907), Nr. 12 ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

[2] Die früheren Untersuchungen über das Atomgewicht des Bleis sind sorgfältig zusammengestellt von CLARKE. Smithonian Miscellaneous Collections, Constants of Nature. „A Recalculation of the Atomic Weights“ 1897.

Bei der Neuberechnung älterer Bestimmungen sind in dieser Mitteilung die folgenden Atomgewichte benutzt worden.

O = 16.000; Ag = 107.88; Cl = 35.46; N = 14.01; S = 32.07.

RICHARDS und WELLS, *Pub. Car. Inst.*, Nr. 28 (1905). — RICHARDS und FORBES, Ebendas., Nr. **69** (1907), 47. — RICHARDS nnd JONES, Ebendas., Nr. **69** S. 69; Report of International Committee on Atomic Weights, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 110.

[3] *Schweigg. Journ.* **17** (1816), 241.

[4] *Ann. chim. phys.* **34** (1827), 105.

[5] *Pogg. Ann.* **19** (1830), 314.

[6] Lehrbuch (5. Aufl.), **3** (1845), 1187.

[7] *Phil. Trans.* **1833**, 527.

von BERZELIUS angewendete Verfahren einer Kritik und führte die Unregelmäfsigkeiten der Ergebnisse auf die Einwirkung des Bleioxyds auf das Silicat der Röhre bei der während der Reduktion benutzten Temperatur zurück. Durch Umwandlung des Metalles und des Oxyds in Sulfat leitete TURNER in einer sorgfältigen Untersuchung die Werte 207.0 und 207.6 ab und durch Umwandlung des Nitrats in Sulfat fand er 204.2. MARIGNAC[1] verwandelte metallisches Blei in das Chlorid durch Erhitzen im Chlorstrom und erhielt das Resultat 207.42. Sowohl MARIGNAC[2] wie DUMAS[3] analysierten Bleichlorid. MARIGNAC, welcher das Salz bei 200° trocknete, fand durch Titration gegen Silber das Atomgewicht des Bleis zu 206.81 und aus dem Verhältnis des Bleichlorids zu Silberchlorid 206.85. DUMAS zeigte bald darauf, dafs Bleichlorid auch nach dem Trocknen bei 250° Feuchtigkeit zurückhält und etwas basisch ist, und bei einer Analyse, bei der er die Korrekturen für diese Fehlerquellen anbrachte, fand er den etwas höheren Wert 207.07, wie zu erwarten war. Den Chloridanalysen der älteren Forscher mufs man jedoch immer mifstrauen, weil sie die sehr beträchtliche Löslichkeit des Silberchlorids, wodurch zu niedrige Resultate erzielt werden, nicht berücksichtigten.

STAS Untersuchung über die Synthese von Bleinitrat und Sulfat aus dem Metall ist ohne Zweifel die genaueste Untersuchung über diesen Gegenstand, obwohl eine sorgfältige Betrachtung dieser Arbeit kleinere Mängel enthüllt, von denen er manche selbst erkannt hat. Das metallische Blei, welches bei dieser Synthese zur Verwendung kam, war zum Schlufs unter Kaliumcyanid geschmolzen worden. Ob bei dieser Behandlungsweise in das Metall Verunreinigungen eingeführt werden oder nicht, ist nicht sicher. STAS selbst vermutete die Gegenwart von Alkalien im Metall. Da das Nitrat nicht oberhalb 150° getrocknet werden konnte, so enthielt es ohne Zweifel Feuchtigkeit, worauf STAS selbst aufmerksam macht. Das Sulfat wurde hergestellt durch Behandlung des Bleinitrats, welches sich bei der Nitratsynthese ergab, mit Schwefelsäure. Zum Schlufs wurde das Sulfat bei heller Rotglut getrocknet und war demnach wahrscheinlich fast oder vollständig frei von Feuchtigkeit, obwohl es Spuren von Bleioxyd enthalten haben kann, die vom okkludierten Nitrat herrührten, sowie auch Schwefelsäure. Die

[1] *Lieb. Ann.* 59 (1846), 289.
[2] *Journ. prakt. Chem.* 74 (1858), 218.
[3] *Lieb. Ann.* 113 (1860), 35.

meisten dieser wahrscheinlichen Fehler müssen dazu beitragen, das beobachtete Atomgewicht zu erniedrigen, so dafs STAS Wert aus der Reihe der Nitratsynthesen 206 81 und der aus der Sulfatreihe 206.92 als Minimalwerte zu betrachten sind. Beim Lesen des STASschen Berichtes über seine Untersuchung über das Blei erhält man unbedingt den Eindruck, dafs der Verfasser von dem Ergebnis seiner Arbeit nicht ganz befriedigt war. — Zu erwähnen ist auch noch die Untersuchung von ANDERSON und SVANBERG[1] über die Umwandlung von Bleinitrat in Bleioxyd, obwohl die Methode hauptsächlich zur Bestimmung des Atomgewichtes von Stickstoff benutzt werden sollte; ihre Werte führten zu der Zahl 207.37.

Die Widersprüche zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Untersuchungen dienen nur dazu, die Notwendigkeit einer Neubestimmung des fraglichen Wertes hervorzuheben, und in dieser Absicht wurde die in der vorliegenden Mitteilung beschriebene Untersuchung unternommen.

Beim Suchen nach einer geeigneten Methode zur Bestimmung des Atomgewichtes von Blei ergab sich kein weiterer aussichtsreicher Angriffspunkt, als die bereits für diesen Zweck früher verwendeten Verfahren. Bei einem Element mit so hohem Atomgewicht wie Blei müssen bei jeder Methode, bei der die eine Verbindung in eine andere verwandelt wird, die Fehler, welche bei Elementen mit kleinem Atomgewicht ohne Bedeutung wären, in unerwünschtem Mafse vergröfsert werden. Aufserdem war bei der folgenden Untersuchung die Reduktion des Chlorids und Oxyds in Wasserstoff hinreichend weit durchgeführt worden, um erkennen zu lassen, dafs eine vollständige Reduktion irgendeiner Verbindung nur mit sehr grofser Schwierigkeit durchführbar, wenn nicht vollständig unmöglich ist, ohne dafs durch Sublimation aus dem Behälter Material verloren geht, abgesehen von der Tatsache, dafs alles Gefäfsmaterial entweder von dem geschmolzenen Salz oder von dem reduzierten Blei angegriffen wird. Die Entfernung der Feuchtigkeit aus Bleinitrat oder Bleisulfat ohne Zersetzung des Salzes schien gleichfalls ein Hindernis bei der Anwendung dieser Stoffe zu sein. Schliefslich wurde trotz der geringen Löslichkeit des Bleichlorids die Bestimmung des Chlors in diesem Salz durch Fällung mit Silbernitrat gewählt, da dies Verfahren am wenigsten Schwierigkeiten zu bieten schien. Zunächst nämlich kann die Bestimmung

[1] *Ann. chim. phys.* [3] 9 (1843), 254.

eines Halogens mit grofser Genauigkeit bewirkt werden, zweitens ist die Entfernung der Feuchtigkeit aus dem Bleichlorid leicht ausführbar, da das Salz in einem Platingefäfs in Chlorwasserstoff geschmolzen werden kann, ohne dafs das Platin angegriffen wird, und ohne, dafs basische Salze entstehen. Drittens enthält Silberchlorid, welches aus einer verdünnten Lösung von Bleichlorid durch Silbernitrat gefällt ist, keine irgendwie auffindbaren Mengen vom Bleisalz.

Reinigung der Materialien.

Wasser. Alles bei der Reinigung oder bei den Analysen verwendete Wasser war zweimal destilliert, einmal aus einer alkalischen Permanganatlösung und einmal aus sehr verdünnter Schwefelsäure. Bei beiden Destillationen kamen Zinnkühler zur Verwendung und Gummi- und Korkverbindungen waren vermieden. Im allgemeinen benutzten wir Vorlagen von Jenaer Glas, in bestimmten Fällen jedoch sammelten wir das Wasser in Platin- oder Quarzgefäfsen.

Chlorwasserstoffsäure. Käufliche chemisch reine Chlorwasserstoffsäure wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit einem Quarzkühler destilliert, wobei nur die mittlere Fraktion aufgesammelt wurde.

Salpetersäure. Die Salpetersäure wurde mit einem Platinkühler destilliert, bis sie von Chlor frei war. Dieses Ziel wurde stets nach 2 Destillationen erreicht, wenn das erste Drittel jedes Destillates nicht benutzt wurde.

Silber. Das reine Silber erhielten wir nach Verfahren, die bereits vielfach in diesem Laboratorium benutzt worden sind. Das Silbernitrat wurde in sehr viel Wasser gelöst und das Silber mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde sorgfältig gewaschen und mit alkalischer Invertzuckerlösung reduziert. Nach dem Auswaschen wurde das reduzierte Silber getrocknet und auf Holzkohle in der Flamme einer sauberen Gebläselampe geschmolzen. Nachdem die Metallstücke durch Abreiben mit Sand und Behandlung mit Salpetersäure gesäubert waren, wurden sie in reiner verdünnter Salpetersäure gelöst und das Silber wieder mit Ammoniumformiat gefällt.[1] Dieses Silber wurde gewaschen und in der Flamme einer Gebläselampe auf einem Tiegel von reinstem Kalk geschmolzen. Die Metallstücke reinigten wir wie vorher und

[1] Richards und Wells, *Publ. Car. Inst.* Nr. 28 (1905), 19.

elektrolisierten ihre Lösung sodann.[1] Schliefslich wurden die elektrolytisch erhaltenen Krystalle auf einem Schiffchen von reinstem Kalk in einem Porzellanrohr in reinem elektrolytisch dargestelltem Wasserstoff[2] geschmolzen.

Die Silberbarren schnitten wir mit einer feinen Stahlsäge in Stücke, ätzten diese mit Salpetersäure, bis sie frei von Eisen waren, wuschen, trockneten und erhitzten sie im Vakuum auf 400° C. Das Silber wurde in einem Exsiccator mit festem Kaliumhydroxyd aufbewahrt.

Bleichlorid. Es wurden 3 Proben Bleichlorid aus zwei ganz verschiedenen Quellen benutzt. Die Probe A wurde hergestellt aus metallischem Blei. Zu diesem Zwecke lösten wir Handelsblei in verdünnter Salpetersäure und fällten die Lösung nach der Filtration mit einem geringen Überschufs von Schwefelsäure. Das Bleisulfat suspendierten wir nach sorgfältigem Auswaschen in Wasser und behandelten dann die Suspension mit Schwefelwasserstoff, bis das Sulfat fast vollständig in Sulfid verwandelt war. Sodann wuschen wir das Sulfid mit Wasser aus, lösten es in heifser verdünnter Salpetersäure, und befreiten die Lösung von Schwefel und unverändertem Sulfat durch Filtration. Das so erhaltene Nitrat krystallisierten wir zweimal um, lösten es in Wasser und fällten es in Glasgefäfsen mit einem geringen Überschufs von Chlorwasserstoffsäure. Das Chlorid wurde mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus heifsem Wasser achtmal umkrystallisiert, und zwar fanden die letzten 5 Krystallisationen vollständig in Platingefäfsen statt unter jedesmaligem Trocknen der Krystalle in der Zentrifuge. Bei der Krystallisation des Bleichlorids wurde nicht die ganze Probe auf einmal gelöst, sondern es wurde dieselbe Mutterlauge verwendet, um verschiedene Teile des ursprünglichen Salzes in Lösung zu bringen. Es ist nicht erforderlich zu sagen, dafs das Chlorid nicht mit den Verbrennungsprodukten von Leuchtgas in Berührung kam, damit nicht Bleisulfat gebildet werden konnte.

Die Probe B war aus käuflichem Bleinitrat bereitet; dies Salz wurde gelöst und aus verdünnter Salpetersäure krystallisiert, und zwar einmal in Glas und sechsmal in Platingefäfsen unter Trocknung in der Zentrifuge. Hierauf wurde Chlorwasserstoffsäure in eine grofse Quarzschale destilliert und die Lösung des Nitrats langsam unter dauerndem Rühren mit einem Quarzstab hineingegossen. Das

[1] Abrahall, *Journ. Chem. Soc. Proc.* **1892**, 660.

[2] Baxter, *Proc. Amer. Acad.* **39** (1903), 249.

Chlorid wurde von dem Königswasser soweit wie möglich durch Waschen mit kaltem Wasser befreit und einmal aus wässeriger Lösung in Quarzschalen umkrystallisiert zur Entfernung der letzten Spuren des Königswassers. Schliefslich wurde das Salz dreimal aus Platin krystallisiert.

Man konnte mit einigem Recht erwarten, dafs diese beiden Proben von hohem Reinheitsgrade wären. Nichtsdestoweniger wurde das Salz beim Erhitzen im Chlorwasserstoff etwas dunkel und beim Lösen des geschmolzenen Salzes in Wasser verblieb ein etwas dunkler Rückstand. Obwohl wir bei einigen vorläufigen Versuchen damit begonnen hatten, diesen Rückstand durch Filtration und Glühen zu bestimmen, ergab sich doch in der Folge, dafs auch kleine Papierfilter merkliche Mengen von Bleiverbindungen aus einer Lösung des Chlorids adsorbieren, welche nicht durch Waschen mit Wasser entfernt werden können. 3 bis 13 Hundertstel Milligramm Rückstand wurden bei verschiedenen blinden Versuchen erhalten, als Filter, durch welche $^1/_2$ $^0/_0$ ige Lösung von Bleichlorid filtriert war, nach sehr sorgfältigem Auswaschen verbrannt wurden.

Um die Unsicherheit dieser Korrektur zu vermeiden, wurden weitere Versuche gemacht, eine Probe des Salzes zu erhalten, die nach dem Schmelzen in Wasser vollkommen klar löslich war, so dafs sich die Filtration erübrigte. Zu diesem Zwecke wurde eine beträchtliche Menge der Probe A in einem grofsen Platinschiffchen in Chlorwasserstoff geschmolzen. Die Schmelze pulverten wir in einem Achatmörser, lösten sie in einem Platingefäfs in Wasser und befreiten die Lösung von dem Rückstande durch Filtration durch ein dünnes Filter in einem Platintrichter, wobei das Filtrat in eine Platinschale lief, wo die Krystallisation erfolgte. Diese Probe wurde noch zweimal unter Trocknung in der Zentrifuge umkrystallisiert. Trotz dieser drastischen Behandlungsweise, der das Material unterworfen worden war, zeigte sich beim Schmelzen im Chlorwasserstoff dieselbe Dunkelfärbung wie vorher und es trat derselbe Rückstand auf. Der Verdacht, dafs die Schwierigkeit zurückzuführen wäre auf eine Auflösung des Filterpapieres durch die Lösung des Salzes,[1] führte zu einem zweiten wirksameren Versuch durch Krystallisation aus chlorwasserstoffsaurer Lösung im Platingefäfs. Es erwies sich als möglich, auf diese Weise ein Präparat herzustellen, welches sich

[1] Herr P. B. Goode hat neuerdings in diesem Laboratorium eine ähnliche Schwierigkeit bei den Chloriden der alkalischen Erden gefunden. *Proc. Amer. Acad.* 42, 24.

beim Erhitzen nicht dunkel färbte und auch nach dem Schmelzen durchaus keinen Rückstand beim Lösen in Wasser ergab. Teile von Probe A und Probe B wurden so noch dreimal umkrystallisiert. Da diese beiden Materialproben übereinstimmende Werte ergaben, wurden für zwei der Endversuche Teile dieser beiden Proben miteinander gemischt und dann noch weitere dreimal umkrystallisiert. Diese letztere Probe wurde als C bezeichnet.

Analysen-Methode.

Das in einem gewogenen Platinschiffchen enthaltene Bleichlorid wurde zuerst in einem Strom von reinem, trockenen Chlorwasserstoffgas erhitzt. Dies Gas stellten wir her durch Eintropfen konzentrierter Schwefelsäure in konzentrierte Chlorwasserstoffsäure, sodann wuschen wir es durch gesättigte Chlorwasserstofflösung und leiteten es durch 5 Türme, welche mit Perlen gefüllt waren, auf denen sich frisch ausgekochte, konzentrierte Schwefelsäure befand, um es auf diese Weise zu trocknen. Es ist bereits früher gezeigt worden, daſs Phosphorpentoxyd für diesen Zweck nicht zu verwenden ist.[1] Nach dem Abkühlen des Salzes wurde der Chlorwasserstoff durch trockenen Stickstoff verdrängt und dieser wieder durch trockene Luft ersetzt. Den Stickstoff stellten wir her durch Überleiten von mit Ammoniak beladener Luft über rotglühende Rollen von Kupfergaze, wobei das überschüssige Ammoniak durch verdünnte Schwefelsäure absorbiert wurde. Das Gas ging sodann über Perlen, die mit verdünnter Silbernitratlösung befeuchtet waren, und hierauf über festes Kaliumhydroxyd zur Entfernung von Schwefelverbindungen und Kohlendioxyd. Schlieſslich erfolgte die Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd. Die Luft wurde in ähnlicher Weise gereinigt und getrocknet. Der zur Erzeugung des Chlorwasserstoffgases und zur Reinigung dieses Gases und des Stickstoffes dienende Apparat war vollständig aus Glas mit eingeschliffenen Verbindungen hergestellt.

Das Platinschiffchen mit dem geschmolzenen Chlorid wurde sodann, ohne mit feuchter Luft in Berührung zu kommen, in ein Wägegläschen übergeführt, mit Hilfe des Füllapparates, der zu diesem Zweck bei vielen Atomgewichtsbestimmungen in diesem Laboratorium verwendet worden ist. Nachdem das Wägegläschen eine Zeitlang im Exsiccator im Wageraum gestanden hatte, wurde es

[1] Baxter und Hines, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28 (1906), 779.

gewogen. Bei den meisten Analysen wurde das Bleichlorid aus dem Schiffchen durch längeres Erhitzen mit siedendem Wasser im Jenaer Glaskolben in Lösung gebracht. Bei den zwei letzten Analysen wurde die Lösung, um festzustellen, daſs durch die Löslichkeit des Glases kein Fehler eingeführt ward, in einer groſsen Platinretorte bereitet und erst nach dem Abkühlen in den Fällungskolben übergeführt.

Hierauf wurde fast genau die erforderliche Menge von reinem Silber ausgewogen, in frisch destillierter Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, gelöst, und zwar in einem Kolben, der zur Vermeidung von Verlusten durch Spritzen mit einem aufgesetzten Kugelrohr versehen war. Nach dem Auflösen des Silbers wurde ein gleiches Volumen Wasser hinzugefügt und die nitrosen Dämpfe durch schwaches Erhitzen entfernt. Die Lösung verdünnten wir dann weiter, bis ihre Konzentration nur noch etwa 1% war und fügten sie sodann unter dauerndem Rühren zu der Bleichloridlösung im Fällungskolben hinzu. Fällung und weitere Behandlung des Silberchlorids wurden in einem mit rotem Licht beleuchteten Raume ausgeführt. Der Kolben wurde einige Male umgeschüttelt und blieb dann mehrere Tage unter gelegentlichem Schütteln stehen, bis die obenstehende Flüssigkeit klar geworden war.

Sodann wurden je 30 ccm der Lösung herausgenommen und mit $^1/_{100}$-Normalsilbernitratlösung und -Natriumchloridlösung im Nephelometer[1] auf Überschuſs an Chlor oder Silber geprüft; hierauf wurde, falls erforderlich, Normalsilbernitrat oder Normalnatriumchloridlösung hinzugefügt, und das Schütteln und Prüfen wiederholt, bis die Mengen von Silber und Chlorid einander äquivalent waren Die zur Prüfung benutzten Lösungen kamen immer wieder in den Kolben zurück, da sie merkliche Mengen von Silberchlorid enthielten, und die Gewichte des schlieſslich erhaltenen Silberchlorids wurden mit Rücksicht auf die so eingeführten Mengen korrigiert. Überdies wurde, wenn sich ein Überschuſs an Silber ergab, eine negative Korrektur für die äquivalente Menge des Silberchlorids erforderlich.

Nachdem der genaue Endpunkt erreicht war, wurden ungefähr $^2/_{10}$ g Silbernitrat im Überschuſs zur Flüssigkeit hinzugefügt, um das gelöste Silberchlorid auszufällen, worauf der Kolben wieder geschüttelt wurde und so lange stehen blieb, bis die Lösung voll-

[1] Richards und Wells, *Amer. Chem. Journ.* **31** (1904), 235; **35** (1906), 510.

kommen klar war. Das Silberchlorid wurde gewaschen, und zwar zuerst verschiedene Male mit einer sehr verdünnten Silbernitratlösung, die $^4/_{100}$ g im Liter enthielt, und dann 8mal mit reinem Wasser. Es wurde hierauf in einen Goochtiegel übergeführt und mehrere Stunden in einem elektrischen Ofen getrocknet, wobei die Temperatur allmählich auf 180° gesteigert wurde. Hierauf wurde es in einem Exsiccator abgekühlt und gewogen. In jedem Falle wurde die vom Niederschlage zurückgehaltene Feuchtigkeit durch Schmelzen in einem kleinen Porzellantiegel bestimmt. Das im Filtrat und den Waschwässern aufgelöste Silberchlorid ermittelten wir durch Vergleich mit Normallösungen im Nephelometer in der bekannten Weise. Es wurde dafür Sorge getragen, die beiden Röhren in genau derselben Weise zu behandeln, und die Endablesungen fanden nur statt, wenn das Verhältnis konstant geworden war. Bevor wir jedoch die Prüfungen im Nephelometer ausführten, wurden das Filtrat und die Waschwässer durch ein sehr kleines Filter filtriert, um eine kleine Menge von Asbestfasern, die sich mechanisch vom Goochtiegel losgelöst haben konnten, zu sammeln. Das Filter wurde geglüht und gewogen, und die Asche mit einem Tropfen Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure behandelt, um etwa reduziertes Silber in Chlorid umzuwandeln. Um festzustellen, ob Blei- oder Silbernitrat merklich von dem Filtrierpapier adsorbiert wurden, liefsen wir eine Lösung von Bleinitrat, Silbernitrat und Salpertersäure von der Konzentration dieser Filtrate durch mehrere kleine Papierfilter laufen, welche dann sorgfältig ausgewaschen wurden. In 4 Fällen fanden sich so nach Einäscherung des Papieres -0.00001, $+0.00002$, $+0.00003$ und $+0.00001$ g Rückstand, abgesehen von der Asche. Diese Korrektur ist so klein, dafs sie bei den Berechnungen vernachlässigt werden konnte. Bei allen Analysen hielt sich das Platinschiffchen ausgezeichnet, so dafs der Gewichtsverlust nie auf mehr als einige Hundertstel mg anstieg.

Die verwendete Wage war eine kurzarmige Trömnerwage, die noch leicht auf $^1/_{50}$ mg reagierte. Die goldplattierten Messinggewichte wurden sorgfältig bis auf $^1/_{100}$ mg geeicht.

Alle Wägungen erfolgten durch Substitution mit Taragefäfsen, die den zu wägenden Gefäfsen nach Möglichkeit gleich waren.

Vakuumkorrektionen. Die Werte für die Dichte von Bleichlorid schwanken nach den verschiedenen Beobachtern zwischen 5.78 und 5.805.[1] Das Mittel der genaueren Bestimmungen beträgt

[1] Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen.

5.80. Hieraus ergibt sich eine Vakuumkorrektion von +0.000062 für jedes scheinbare Gramm Bleichlorid, wenn man die Dichte der Gewichtsstücke zu 8.3 annimmt. Die anderen Vakuumkorrektionen betrugen für Silberchlorid +0.000071 und für Silber −0.000031.

Das Atomgewicht von Blei.

Reihe I. $PbCl_2 : 2 Ag$.

Ag = 107.930 Cl = 35.473

Nr. der Analyse	Probe von $PbCl_2$	Gew. des $PbCl_2$ im Vakuum in g	Gew. des Ag im Vakuum in g	Gew. d. zugesetzt. oder abgezog. Ag in g	Korr. Gew. des Ag in g	Atomgewicht des Pb
1	A	4.67691	3.63061	−0.00074	3.62987	207.179
2	A	3.67705	2.85375	0.00000	2.85375	207.189
3	A	4.14110	3.21388	+0.00020	3.21408	207.173
4	A	4.56988	3.54672	0.00000	3.54672	207.185
5	B	5.12287	3.97596	−0.00028	3.97568	207.201
6	B	3.85844	2.99456	0.00000	2.99456	207.186
7	B	4.67244	3.62628	0.00000	3.62628	207.189
8	C	3.10317	2.40837	0.00000	2.40837	207.188
9	C	4.29613	3.33427	−0.00020	3.33407	207.202
					Mittel:	207.188

Reihe II. $PbCl_2 : 2 AgCl$.

Nr. der Analyse	Probe von $PbCl_2$	Gewicht des $PbCl_2$ im Vakuum in g	Gewicht des AgCl im Vakuum in g	Verlust beim Schmelzen in g	Gewicht des Asbests in g	Gewicht des AgCl des Waschwass.	Korr. Gew. des AgCl in g	Atomgewicht des Pb
10	A	4.67691	4.82148	0.00100	0.00021	0.00204	4.82273	207.188
11	A	4.14110	4.26848	0.00020	0.00008	0.00180	4.27016	207.192
12	B	5.12287	5.28116	0.00054	0.00013	0.00197	5.28272	207.181
13	B	3.85844	3.97759	0.00035	0.00033	0.00192	3.97949	207.136
14	C	3.10317	3.19751	0.00045	0.00014	0.00189	3.19909	207.261
15	C	4.29613	4.42730	0.00020	0.00004	0.00268	4.42982	207.204

Mittel: 207.193

Mittel, ohne die am wenigsten befriedigenden Analysen 13 u. 14: 207.191

Mittel von Reihe I u. II: 207.190

Alle Analysen, die mit Erfolg zu Ende geführt waren, sind in der vorstehenden Tabelle aufgeführt.

Die nahe Übereinstimmung der Mittelwerte der beiden Reihen ist ein strenger Beweis, daſs konstante Fehler, wie Okklusion, die Er-

gebnisse nicht beeinflussen. Überdies ergaben im ganzen 19.55663 g Silber 25.98401 g Silberchlorid, woraus sich das Verhältnis von Silber zu Silberchlorid zu 132.865 ergibt, ein Wert, der mit dem von RICHARDS und WELLS[1] erhaltenen (132.867) genau übereinstimmt. Aufserdem geben die verschiedenen Proben A, B und C alle im wesentlichen dieselben Resultate.

Es scheint demnach, dafs unter Annahme des Atomgewichtes von Silber zu 107.93 (O = 16.000) das Atomgewicht des Bleis 207.19 wird, was fast $^3/_{10}$ einer Einheit höher ist, als der jetzt gebräuchliche Wert. Wenn das Atomgewicht des Silbers zu 107.88 angenommen wird, was wahrscheinlich der Wahrheit näher kommt als 107.93, so würde Blei 207.09 werden, eine Zahl, die noch viel höher ist, als der sich aus STAS' Synthesen ergebende Wert, wie zu erwarten war.

Der Carnegie Institution of Washington sind wir für die Beihilfe bei der Ausführung dieser Untersuchung zu grofsem Danke verpflichtet, und ebenso Dr. WOLCOTT GIBBS und dem Cyrus M. Warren Fund for Research in Harvard University für viele der notwendigen Platingefäfse.

[1] l. c.

Cambridge, Mass., Chemical Laboratory of Harvard College, 18. Okt. 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1907.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

LXI.

Über die Legierungen des Calciums mit Zink, Cadmium, Aluminium, Thallium, Blei, Zinn, Wismut, Antimon und Kupfer.

Von

L. Doński.

Mit 8 Figuren im Text.

Die Legierungen des Calciums sind auf Grund von Abkühlungskurven noch nicht untersucht worden. Dafs dies Metall bisher noch nicht Gegenstand der thermischen Analyse war, ist dem Umstande zuzuschreiben, dafs erst in der letzten Zeit das Calcium in ziemlich reinem Zustande und in gröfseren Mengen auf elektrolytischem Wege hergestellt wird. Aufserdem ist Calcium im höchsten Grade reaktionsfähig und greift die Schmelzgefäfse stark an, wodurch die Untersuchung der Calciumlegierungen aufserordentlich erschwert wird.

Auf indirektem Wege wurden die Legierungen des Calciums schon in den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts hergestellt.

Caron[1] erhielt reines Calcium, indem er ein Gemenge von 3 Teilen geschmolzenen und gepulverten Chlorcalciums mit 4 Teilen destillierten Zinks und 1 Teil Natrium in Stücken eine Viertelstunde auf Rotglut erhitzte. Im Tiegel blieb eine Legierung von Zink mit etwa 10—15 $^0/_0$ Calcium zurück. Bei hoher Temperatur entweicht das Zink aus der Legierung und läfst reines Calcium zurück.

F. H. Norton und E. Twitchell[2] versuchten eine Zinkcalciumlegierung nach der Methode von Caron herzustellen, erhielten aber im günstigsten Falle Legierungen, welche nur 6—7 $^0/_0$ Calcium enthielten.

Diese Forscher fanden, dafs diese Menge von Calcium schon hinreicht, um den Schmelzpunkt von Zink auf 640° zu erhöhen.

[1] H. Caron, *Lieb. Ann.* **115** (1860), 355.

[2] On the alloys of calcium and zinc. *Am. Chem. Journ.* **10** (1888), 70.

Sie versuchten auch calciumreichere Legierungen zu gewinne indem sie die an Calcium ärmeren Legierungen im Wasserstoffstron erhitzten. Aber diese Versuche ergaben das Resultat, dafs d Rückstand eine schwammige Beschaffenheit annahm und sich b der Berührung mit atmosphärischer Luft sofort oxydierte.

G. vom Rath[1] beschrieb eine nach der Methode von Carc hergestellte Verbindung des Zinks mit Calcium. Bei grofsem Übe schufs von Zink entstand eine eigentümlich krystallinische Mass welche parallel nebeneinander geordnete, zu Platten verbunde Quadratoktaeder enthielt. Die Analyse dieser Krystalle ergab, da sie aus 95.11 % Zink und 4.90 % Calcium bestanden, was der Form $CaZn_{12}$ entspricht.

Moissan[2] untersuchte die Eigenschaften des Calciums und fan dafs Calcium und Zink eine spröde Legierung bilden.

Da Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäuregas und Kohle oxyd von erhitztem Calcium absorbiert werden, so wurde zuerst d Zink in einem Rohr aus Jenenser Glas geschmolzen, bis auf 65(erhitzt und dann in das Zink das Calcium in kleinen Stücken ei getragen, um das Freiwerden von allzu grofsen Wärmemengen z vermeiden.

Das Rohr wird von den calciumarmen Legierungen (bis c 30 % Ca) sehr wenig angegriffen; aber bei gröfserem Gehalte a Calcium greift die Schmelze das Glas stark an, wobei sich auf de Glase eine schwarze Schicht bildet, welche an der Legierung u dem Glase fest haftet.

Die Schmelze wurde während der Abkühlung bis zum Begi der Krystallisation mit einem Glasrührer aus Jenenser Glas gerüh Wenn man den Rührer mit der anhaftenden Schmelze bis fast z Öffnung des Rohres hob, so entzündete sich die Schmelze u brannte mit grünlicher Flamme.

Das Calcium war mir in dankenswerter Weise von den Elektr chemischen Werken in Bitterfeld zur Verfügung gestellt.

Die Analyse dieses Calciums ergab:

99.17 % Ca,
0.55 % Al und Fe,
0.28 % SiO_2.

[1] Über eine neue krystallisierte Legierung des Zinks und Calciums, *Po Ann.* 136 (1869), 434.

[2] Propriétés du calcium, *Compt. rend.* 127 (1898).

Das Metall wurde gut von dem an der Oberfläche gebildeten Kalk gereinigt und unter Paraffinöl aufbewahrt. Die frisch präparierte Oberfläche des Calciums ist silberweifs, aber sie wird an der Luft schnell gelblich und hat dann eine dem Glockenmetalle ähnliche Farbe.

Die Oberfläche des Calciums blieb unter Paraffinöl einige Zeit blank, aber nach mehreren Tagen bedeckte sie sich mit einer dünnen dunklen Schicht.

Vor dem Abwiegen wurde das Calcium in Äther gereinigt und dann in ein tariertes Gefäfs gebracht, welches ebenfalls mit Paraffinöl gefüllt war.

Zur Aufnahme der Abkühlungskurven wurden je 6 ccm Schmelze hergestellt, da aber in calciumreichen Legierungen die Zeitdauer der thermischen Effekte erheblich abnimmt, so wurden von 40 $^0/_0$ Calcium an die Abkühlungskurven mit gröfseren Mengen, ca. 10 ccm, wiederholt.

Zur Verlangsamung der Abkühlung wurde das Glasrohr in ein unten geschlossenes Eisenrohr von 50 mm Durchmesser gestellt und der Zwischenraum mit Sand ausgefüllt.

Die Schmelzen wurden bis 800^0 erhitzt; dann liefs ich sie unter gleichen äufseren Bedingungen abkühlen und notierte von 10 zu 10 Sekunden die Temperatur. Aus diesen Beobachtungen wurden Abkühlungskurven konstruiert, denen die in Tabelle 1 verzeichneten Punkte entnommen sind.

Stellt man die erhaltenen Daten auf der Konzentrations-Temperaturebene dar, so erhält man das Zustandsdiagramm der Calcium-Zinklegierungen.

Das Zustandsdiagramm.

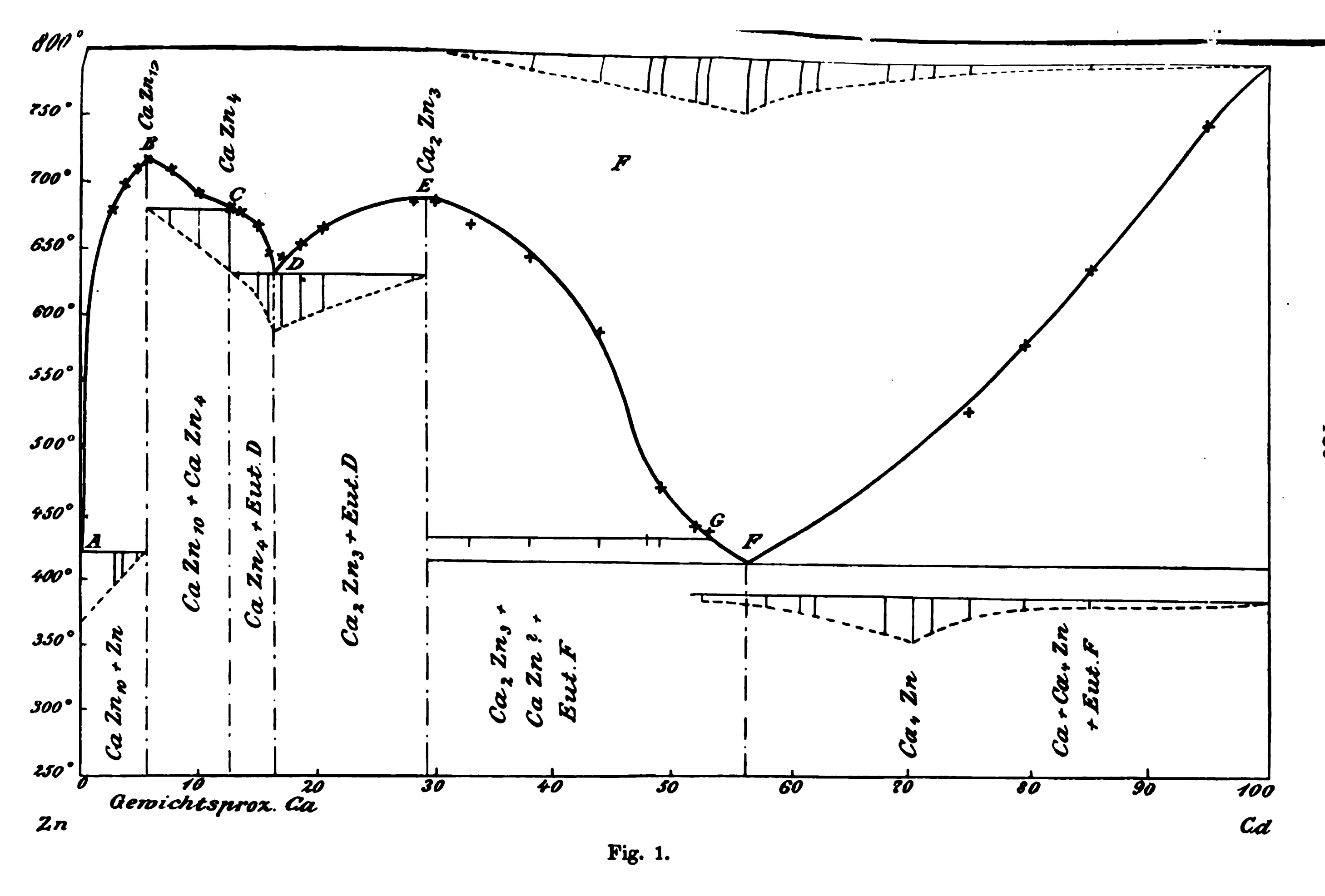
Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen von 3—6 $^0/_0$ Calcium findet man deutlich ausgeprägte Knicke zwischen 677 und 717^0. Die calciumärmeren Legierungen sind nicht untersucht worden, weil die Legierungen von 3—6 $^0/_0$ Calcium die Krystallisation mit einem Haltepunkte abschliefsen, welcher bei dem Schmelzpunkte des reinen Zinks liegt.

Die Verbindung $CaZn_{10}$ scheidet sich aus ihrer Schmelze und den an der Verbindung reichen Schmelzen erst nach einer Unterkühlung bis zu 16^0 aus.

Die Zusammensetzung der Verbindung ergibt sich aus folgendem:

Tabelle 1.
Calcium-Zinklegierungen.

Calciumgehalt der Legierungen		Temp. des Beginnes d. Krystallisat.	Erster Haltepunkt		Zweiter Haltepunkt		Dritter Haltepunkt	
Gew.-%	At.-%		Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit
0	0	420°		13.0′				
2.8	4.5	677	417°	5.8				
3.5	5.6	698	420	4.2				
4.9	7.8	710	418	1.4				
5.7	9.0	717		7.5				
$CaZn_{10}$. Der Formel entspricht 5.78 % Ca.								
7.4	11.6	710	680	3.0				
9.9	15.2	690	679	6.0				
12.8	19.3	680		9.1				
$CaZn_4$. Der Formel entspricht 13.29 % Ca.								
13.3	20.1	677	625	1.0				
14.9	22.2	666	631	3.7				
15.9	23.6	645	632	6.6				
16.8	24.8	642	632	9.0				
18.5	27.0	652	633	8.8				
20.4	29.5	665	633	6.0				
28.1	38.9	685	643	3.0				
29.1	40.1	688		6.5				
Ca_2Zn_3. Der Formel entspricht 29.02 % Ca.								
29.2	40.3	686						
32.8	43.1	668	429	1.4	405°	1.2′		
37.9	49.8	646	428	1.2	405	2.0		
43.6	55.8	577	431	1.1	409	4.6		
47.7	59.8	—	434	1.0	413	7.0		
48.7	60.8	469	433	0.9	413	7.1		
51.7	63.6	440			416	7.6	383°	0.5′
52.7	64.5	431			414	7.7		
56.6	68.1	—			415	9.8		
57.7	69.0	—			417	7.6	381	0.7
60.5	71.5	—			410	5.8	378	2.0
61.8	72.5	—			417	5.6	385	3.6
67.8	77.4	—			417	5.0	387	4.2
69.9	79.1	—			416	4.0	389	7.0
Ca_4Zn. Der Formel entspricht 71.03 % Ca.								
71.8	80.6	—			415	2.5	389	5.0
74.8	82.9	524			417	2.0	387	2.0
79.5	85.9	573					390	1.5
84.9	90.2	633			415	1.0	386	1.0
95.0	96.8	743						



800°
750°
700°
650°
600°
550°
500°
450°
400°
350°
300°
250°
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Zn
Gewichtsproz. Ca
Cd
A
B
C
D
E
F
G
F
Ca Zn10
Ca Zn4
Ca2 Zn3
Ca Zn10 + Zn
Ca Zn10 + Ca Zn4
Ca Zn4 + Eut. D
Ca2 Zn3 + Eut. D
Ca2 Zn3 + Ca Zn? + Eut. F
Ca4 Zn
Ca + Ca4 Zn + Eut. F

Fig. 1.

1. Die Schmelzkurve hat bei der Konzentration zwischen 4.9 °/ und 7.4 °/₀ Calcium ein ausgeprägtes Maximum.

2. Die Abkühlungskurve der Legierung mit 5.7 °/₀ Calciur besitzt nur einen Haltepunkt bei 717 °.

3. Die Zeitdauer der Krystallisation bei 420 ° nimmt vo reinem Zink allmählich ab und verschwindet bei der Konzentratio von 5.5 °/₀ Calcium.

4. Die Zeitdauer der Krystallisation bei 680 ° wird bei de Konzentration 5.2 °/₀ Calcium gleich Null.

Das Mittel aus diesen Bestimmungen beträgt etwa 5.5 °/ während der Formel $CaZn_{10}$ 5.7 °/₀ Calcium entspricht.

Wie schon oben erwähnt, wurde von G. vom Rath dieser Ver bindung die Formel $CaZn_{12}$ zugeschrieben. Da G. vom Rath sic zuerst eine Legierung herstellte, welche erheblich zinkreicher wa als die Verbindung $CaZn_{10}$, und dann einen Teil des Zinks ab destillierte, so ist es wahrscheinlich, dafs sein Konglomerat aufse den Krystallen der Verbindung $CaZn_{10}$ noch ein weinig freie Zink enthielt.

Die mit verdünnter Salpetersäure geätzte Oberfläche des Regulu mit 5.7 °/₀ Calcium zeigt bei mikroskopischer Untersuchung grofs durch feine Linien voneinander getrennte Polygone. Bei kleinere und gröfserem Gehalte an Calcium sieht man die Krystalle $CaZn_1$ einerseits umgeben von sekundär ausgeschiedenem Zink, andererseit umgeben von den Krystallen $CaZn_4$.

Bei 680 ° krystallisiert aus den Schmelzen von 6—13 °/₀ Calciur die Verbindung $CaZn_4$. Diese Verbindung schmilzt entweder ohn Zersetzung zur Schmelze *C*, oder hinterläfst beim Schmelzen nebe der Schmelze *C* eine sehr geringe Menge der Verbindung $CaZn_1$ Wenn die Zusammensetzung der Verbindung genau auf den Punkt fällt, so tritt erster Fall ein, wenn die Zusammensetzung der Ver bindung aber etwas nach links vom Punkte *C* verschoben ist, s tritt der zweite Fall ein. Es kann natürlich nie mit Sicherheit ent schieden werden, welcher der beiden Fälle vorliegt.

Die Zusammensetzung der Verbindung $CaZn_4$ ergibt sich au folgenden Tatsachen:

1. Die Abkühlungskurve der Legierung mit 12.8 °/₀ Calcium ha nur einen Haltepunkt bei 680 °.

2. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 633 ° wir bei 12.5 °/₀ Calcium gleich Null.

3. Auf den Schliffflächen der Reguli von 16.8 bis 12.8% Calcium sieht man unter dem Mikroskop Polygone mit abgerundeten Ecken, umgeben von sekundärem Eutektikum. Bei 12.8% Ca ist das Eutektikum verschwunden.

Von *D* an steigt die Schmelzkurve wieder bis *E*. In diesem Gebiete scheidet sich eine neue Verbindung aus, deren Zusammensetzung in folgender Weise bestimmt wurde:

1. Die Schmelzkurve hat zwischen 28.1 und 29.2% Calcium ein deutliches Maximum.

2. Die Abkühlungskurve der Legierung mit 29.1% Calcium hat nur einen Haltepunkt bei 688°.

3. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 633° nimmt mit steigendem Calciumgehalte ab und verschwindet bei 29.1% Ca.

4. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 413° wird bei 29.0% Ca gleich Null.

Die Formel dieser Verbindung ist also Ca_2Zn_3 (29.0% Ca).

Im Gebiete zwischen 29.1% und 56.6% Calcium reagieren die Krystalle der Verbindung Ca_2Zn_3 mit der calciumreicheren Schmelze *G* unter Bildung einer neuen Krystallart. Die Abkühlungskurven der Legierungen haben in diesem Gebiete kleine Haltepunkte bei ca. 431°. Die gröfste Zeitdauer des Haltepunktes findet sich bei einer Legierung mit 32.8% Ca, bei der Zusammensetzung der Verbindung Ca_2Zn_3 selbst ist aber kein Haltepunkt bei dieser Temperatur zu finden. Es ist also ausgeschlossen, dafs hier eine polymorphe Umwandlung der Krystalle Ca_2Zn_3 stattfindet, vielmehr ist die Bildung einer neuen Krystallart von einer ihr eigentümlichen Zusammensetzung vorauszusehen. Dies wird durch die mikroskopische Untersuchung der Reguli bestätigt. Man sieht, dafs die Krystalle der Verbindung Ca_2Zn_3 von einer Schicht, die an der Luft bräunlich anläuft, umhüllt sind. Da die Krystalle der Verbindung Ca_2Zn_3 durch die sie umhüllende Rinde von der Schmelze getrennt sind, so ist ihre Berührung mit der Schmelze aufgehoben und die Reaktion zwischen ihnen und der Schmelze *G* geht nicht bis zu Ende.

Um diese Umhüllungen zu beseitigen, wurden die Legierungen mit 38.4 und 49% Calcium 6—7 Stunden lang auf 420° erhitzt. Da sie direkt an der Luft infolge der leichten Oxydierbarkeit so lange nicht erhitzt werden konnten, wurden sie mit einer dicken Sandschicht bedeckt, was aber eine starke Einwirkung der Luft auf die Reguli nicht hinderte.

Die mikroskopische Untersuchung ergab, dafs in den auf 420 erhitzten Legierungen die Menge der umhüllenden Krystalle sic nicht merklich vergröfsert hat. Unter diesen Verhältnissen war (nicht möglich, die Zusammensetzung der braun anlaufenden Ve bindung festzustellen. Es wäre möglich, dafs ihr die Formel CaZ zukommt.

Vom eutektischen Punkte *F* an steigt die Schmelzkurve m wachsendem Calciumgehalte zum Schmelzpunkt des Calciums.[1]

Die Temperaturen des Beginnes der Krystallisation sind auf de Abkühlungskurven in diesem Gebiete wegen der geringen Schmel: wärme des Calciums nur durch undeutliche Knicke angedeutet; b den Schmelzen in der Nähe des eutektischen Punktes *F* fehlten auc diese Andeutungen des Beginnes der Krystallisation.

Die eutektische Krystallisation bei der Temperatur des Punktes ist deutlich ausgeprägt; die Zeitdauer der entsprechenden Halt punkte ist im oberen Teile des Diagrammes graphisch dargestell

Bei 385° finden sich auf den Abkühlungskurven der Legierunge zwischen 52 und 84 % Calcium weitere Haltepunkte, deren Zei dauer bei ca. 70 % Ca ein Maximum hat. Auf den Schliffläche dieser Reguli sieht man abgerundete Krystalle, welche, mit sehr ve dünnter Salpetersäure geätzt, grau werden. Der Regulus mit 71.8° Calcium zeigt unter dem Mikroskope fast nur diese grauen Krystall Hieraus folgt, dafs sich bei 385° eine neue Krystallart, deren Zı sammensetzung der Formel Ca_4Zn mit 71.0 % Calcium entsprich gebildet hat.

Die Bildung dieser Verbindung geht, da einerseits der Halt punkt bei 385° bis 84 % Ca verfolgt wurde, aus Calcium oder eine calciumreichen Mischkrystalle und der braun anlaufenden Verbindun (CaZn?), da andererseits der Haltepunkt sich noch bei 52 % C fand, vor sich.

Eigenschaften der Legierungen.

Die Legierungen von 0—6 % Calcium haben die Farbe de reinen Zinks und sind ein wenig härter als Zink. An der Lu

[1] Der Schmelzpunkt des Calciums wurde von Moissan, *Compt. rend.* 12 (1898), zu 760°, von Ruff und Plato, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1903), z 780°, von Schlegel, Dissertation, Leipzig, zu 797—800° (0.5 mm Druck) a gegeben. Die Aufnahme von Abkühlungskurven des geschmolzenen Calcium gelang mir nicht. Aus der Kurve des Beginnes der Krystallisation vo Calcium würde sich der Schmelzpunkt des Calciums zu 796° extrapolieren.

sind sie ziemlich beständig und werden von Wasser fast gar nicht angegriffen.

Die Legierungen von 6—19 % Calcium werden ziemlich schnell an der Luft dunkel; in Präparatgläschen aufbewahrt, werden sie nach einiger Zeit grau und verlieren den metallischen Glanz. Die Legierungen von 20—29 % Ca zersetzen schon merklich Wasser; noch lebhafter wird die Wasserzersetzung bei calciumreicheren Legierungen. Diese Legierungen werden nach einiger Zeit schwarz und zerfallen, auch über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt, in ein schwarzes Pulver.

Die Sprödigkeit der Legierungen nimmt von reinem Zink an mit wachsendem Calciumgehalte, bis etwa 30 % Calcium, allmählich zu; von da an nimmt die Sprödigkeit der Legierungen wieder bis zu reinem Calcium ab.

Calcium-Cadmium.

Bisher liegt nur ein Versuch vor, die Calcium-Cadmiumlegierungen auf indirektem Wege herzustellen. GAUTIER[1] erhielt eine Calcium-Cadmiumlegierung, indem er eine Mischung von 100 g Cadmium, 50 g Natrium und 175 g wasserfreien Calciumjodids während zwei Stunden auf Rotglut erhitzte. Die Legierung, welche am Boden des Tiegels zurückblieb, enthielt 18—20 % Calcium. Wenn dieselbe unter vermindertem Drucke einige Zeit in gläsernen Röhren erhitzt wird, so destilliert etwas Cadmium weg und der Calciumgehalt der Legierung steigt bis ca. 44 %. In Porzellanröhren bei 800° während längerer Zeit erhitzt, kann die Legierung noch calciumreicher werden (bis 55 % Ca).

In dieser Arbeit wurde versucht, das Zustandsdiagramm der Calcium-Cadmiumlegierungen auszuarbeiten, um festzustellen, welche chemische Verbindung diese beiden Metalle beim Zusammenschmelzen miteinander eingehen.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den Calcium-Zinklegierungen. Es wurde aufserdem versucht, die Schmelzen mittels eines nicht zu hoch schmelzenden Calciumsalzes vor der unmittelbaren Einwirkung der atmosphärischen Luft zu schützen. Als solches wurde eine eutektische Mischung von Calciumfluorid und Calciumchlorid, die bei ca. 630° schmilzt, gewählt. Da aber diese

[1] H. GAUTIER, Sur les alliages du cadmium avec le baryum et le calcium, *Compt. rend.* **134** (1902), 1054.

Mischung sich bald schwarz färbt und beim Lösen in Wasser viel Wasserstoff entwickelt, so hatte dieselbe offenbar Calcium aufgenommen, wodurch die Konzentrationsänderungen der Legierungen verursacht werden konnten. Infolgedessen schmolz ich auch diese Legierungen, wie die Calcium-Zinklegierungen, ohne Schutzdecke zusammen.

Beim Eintragen der ersten Portionen von Calcium in das auf ca. 650° erhitzte Cadmium steigt die Temperatur der Schmelze plötzlich um 200—300°; dabei entweicht aus der Schmelze, von einer kleinen Explosion begleitet, ein wenig Cadmiumdampf, der oxydiert wird und an der Wand des Schmelzrohres sich als brauner Anflug niederschlägt.

Die Schmelzen mit kleinem Calciumgehalt oxydieren sich nur wenig, und durch Abbrand kann die Konzentration derselben nur unerheblich geändert werden. Die calciumreichen Schmelzen (von 30% Ca an) oxydieren sich dagegen stark und greifen das Glasrohr an (siehe Ca-Zn-Leg.).

Das Schutzrohr mit dem Thermoelement wurde in die Schmelze erst eingeführt, nachdem die Legierung bereits zusammengeschmolzen war, denn während des Zusammenschmelzens steigt die Temperatur der Schmelze derart, daſs die Schutzröhren des Thermoelementes sowohl aus Jenenser schwer schmelzendem Glas, als auch aus Porzellan zerstört werden.

Die Legierungen wurden bis 800° erhitzt und ihre Abkühlungskurven bis etwa 200° verfolgt.

Die Resultate der Abkühlungsversuche sind in Tabelle 2 enthalten. Dieselbe enthält zunächst die Zusammensetzung der Legierungen in Gewichts- und Atomprozenten, ferner die Temperaturen des Beginnes der Krystallisation, sowie die Temperaturen und Zeitdauern der Haltepunkte, bei denen sich ein nonvariantes Gleichgewicht einstellt.

Alle Temperaturen sind auf die Skala des Luftthermometers bezogen.

In Fig. 2 sind die sämtlichen Punkte der Abkühlungskurven in das Konzentrations-Temperaturdiagramm eingetragen.

Das Zustandsdiagramm.

Die Schmelzkurve der Calcium-Cadmiumlegierungen sinkt von reinem Cadmium bis zu der Konzentration von etwa 1% Calcium um 8—10°. Auf dem Kurvenaste AB scheidet sich also reines

Tabelle 2.

Calcium-Cadmiumlegierungen.

Calciumgehalt d. Legierungen		Temp. d. Beginnes d. Kryst.	Erster Haltepunkt		Zweiter Haltepunkt		Dritter Haltepunkt		Vierter Haltepunkt	
Gew.-%	At.-%		Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit
0	0	326°								
1.9	5.3	444	319°	10.0′						
6.9	17.1	585	314	3.2						
10.0	23.8	615								
$CaCd_3$. Der Verbindung entspricht 10.63 % Ca.										
11.0	25.7	642					611°	7.0′		
11.8	27.3	683					613	6.5		
16.8	36.8		684	0.6			606	4.0		
24.8	48.1		687	1.0			605	1.0		
26.0	49.7		690	1.7	686°	2.4′				
CaCd. Der Verbindung entspricht 26.30 % Ca.										
27.8	52.0		690	1.7	683	2.1			415°	0.7′
33.2	58.2		683	1.6	683	2.2	508	1.0	417	1.8
34.8	60.0		682	1.5	635	2.1	512	1.1	418	2.0
39.8	64.9		683	1.3	632	2.0	505	1.0	412	2.6
44.8	69.5		686	1.0	632	1.4	514	0.6	415	2.8
49.8	73.5		685	0.7	636	0.9	515	0.5	418	3.0
59.2	80.2		682						413	3.2
64.6	83.7	680							418	3.6
69.8	86.6	492							416	4.6
74.7	89.2								414	3.1
79.6	91.6								404	1.8
89.5	96.0	667								

Cadmium primär aus und bei 316° krystallisiert der Rest von Cadmium mit wenig Calcium zu einem eutektischen Gemenge.

Vom eutektischen Punkte *B* steigt die Schmelzkurve steil in die Höhe bis zum Knickpunkte *C*. Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen im Gebiete zwischen *B* und *C* findet man Knicke, welche der Temperatur der Ausscheidung von einer neuen Krystallart entsprechen; aufserdem haben die Abkühlungskurven Haltepunkte bei der Temperatur der eutektischen Krystallisation (316°).

Die Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes *C* krystallisiert bei 615° zu einer chemischen Verbindung.[1] Die Zu-

[1] Ob der Punkt *C* genau die Zusammensetzung der Verbindung $CaCd_3$ hat, läfst sich natürlich nicht bestimmen.

sammensetzung dieser Verbindung ergibt sich aus folgenden Ta sachen zu $CaCd_3$:

1. Die Abkühlungskurve der Schmelze mit 10 % Calcium ha

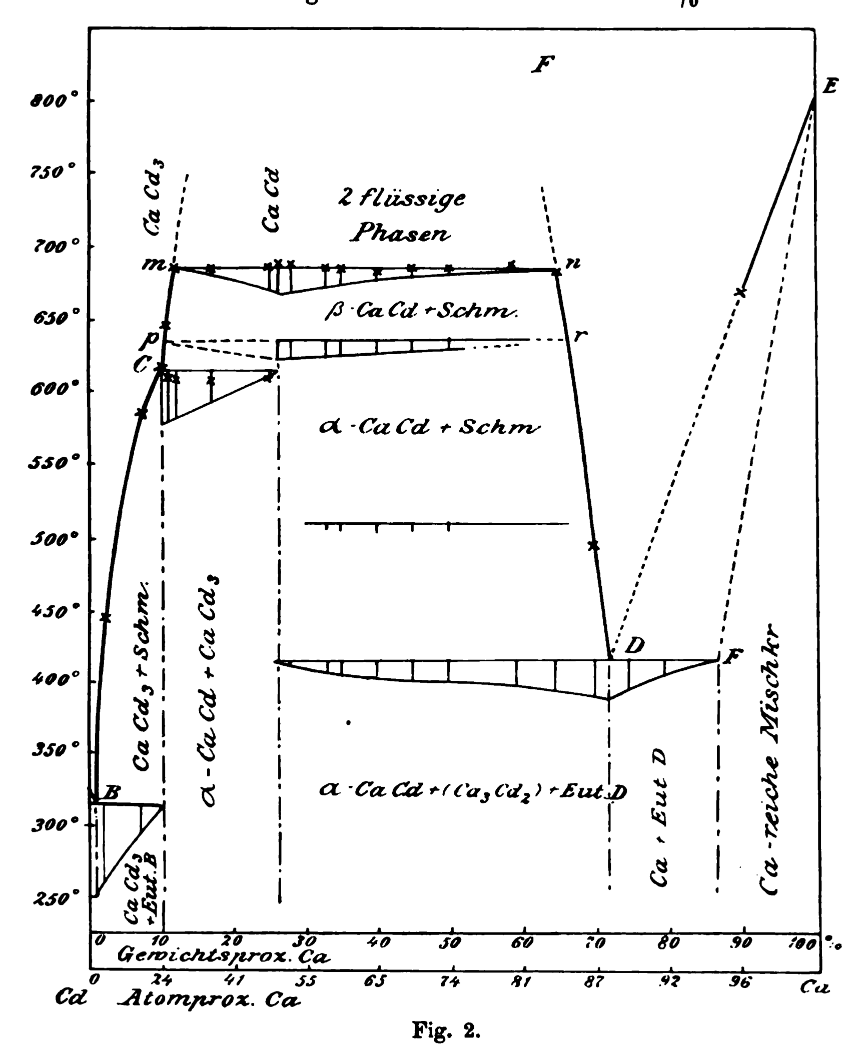


Fig. 2.

nur einen Haltepunkt[1] bei 615°, und zwar besitzt dieser von alle Haltepunkten bei 615° die gröſste Zeitdauer der Krystallisation.

[1] Auf der Abkühlungskurve der Verbindung findet man noch einen kleine Haltepunkt 24° unterhalb des Punktes *C*. Dieser Haltepunkt findet sich noc schwach angedeutet auf der Abkühlungskurve der Legierung mit 11.0 % Calciur ist aber auf der Abkühlungskurve der Legierung mit 11.8 % Calcium und d

2. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 316° wird i der Konzentration 10.5 % Calcium gleich Null.

Die Formel $CaCd_3$ fordert 10.6 % Calcium.

Die Verbindung $CaCd_3$ scheidet sich sowohl primär, als auch kundär erst nach einer Unterkühlung von etwa 8° aus.

Von *C* steigt die Schmelzkurve steil in die Höhe bis zum ınkte *m*. In diesem Gebiete (zwischen 10 und 12 % Ca) scheiden :h primär die Krystalle der Verbindung CaCd aus und bei 615° agieren diese Krystalle mit den calciumreicheren Schmelzen unter ildung der Verbindung $CaCd_3$.

Zwischen den Konzentrationen 12 und 64 % Calcium befindet ch eine Mischungslücke in flüssigem Zustande, deren Begrenzung ı höheren Temperaturen nicht weiter verfolgt worden ist. Die xistenz dieser Lücke folgt erstens aus der Tatsache, dafs zwischen 2 und 64 % Calcium primäre Knicke auf den Abkühlungskurven icht beobachtet werden konnten, sondern nur Haltepunkte, bei eren Temperaturen die Schmelzen mit 26 % Ca so weit erstarrten, afs ein Rühren derselben nicht mehr möglich war. Zweitens übereugte ich mich von der Existenz dieser Lücke durch folgenden 'ersuch. Es wurden Calcium und Cadmium in den Verhältnissen usammengeschmolzen, dafs die Legierung 39 % Ca enthält; darauf urde die Flüssigkeit gut umgerührt und langsam bis auf 700° abekühlt. Als dann das Rohr mit der Legierung aus dem Bade geommen war, sah man kurze Zeit nach dem Zersägen des Regulus urch einen Schnitt parallel seiner Längsachse, nachdem die Schliffäche der Legierung sich oxydiert hatte, eine scharfe Grenze zwischen ner bläulich und einer mehr schwarz angelaufenen Fläche. Der läulich angelaufene Teil ist gegen feuchte Luft widerstandsfähig, ıgegen zerfällt der schwarz angelaufene Teil an der Luft in hwarzes Pulver. Der bläulich angelaufene, schwerere Teil ist also e cadmiumreiche Schicht und die zu einem schwarzen Pulver rfallene — die calciumreiche Schicht.

Bei 685° bildet sich aus den Schmelzen von 12 und 64 % ılcium die Verbindung CaCd. Die Zusammensetzung dieser Verndung läfst sich auf folgende Weise bestimmen:

---

ch calciumreicheren Legierungen nicht mehr zu finden. Infolgedessen ist ızunehmen, dafs bei 591° die β-Krystalle der Verbindung $CaCd_3$ sich in eine Form verwandeln. Der Wärmeeffekt dieser Umwandlung ist sehr gering ıd beträgt etwa 1/12 der Schmelzwärme der Verbindung $CaCd_3$.

1. Die Abkühlungskurven der Schmelzen von 12—64 °/₀ Calciun haben Haltepunkte bei 685°, deren Zeitdauer ein Maximum bei de Zusammensetzung von 26 °/₀ Calcium hat.

2. Die Zeitdauer der Krystallisation bei 615° wird bei 26.5°/ Calcium gleich Null.

3. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 415° wir bei der Konzentration 24.8 °/₀ Calcium gleich Null.

4. Die Verbindung CaCd hat bei 635° einen Umwandlungs punkt; das Maximum der Zeitdauer der Umwandlung findet sicl bei der Konzentration 26 °/₀ Calcium.

Das Mittel dieser Werte beträgt 25.8 °/₀ Ca; der Formel CaC entspricht 26.3 °/₀ Calcium.

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen zwischen 12 un 26 °/₀ Calcium wurden keine Haltepunkte gefunden, die der Um wandlung der β-CaCd-Krystalle in die α-Krystalle entsprächen. Dies Tatsache ist wohl darauf zurückzuführen, daſs die Bildung de β-CaCd-Krystalle aus den α-Krystallen durch Gegenwart der calcium reichen Schmelze *r* begünstigt wird, während die Gegenwart de Schmelze *p* den Eintritt der Umwandlung verhindert oder nicht be günstigt. Da Prof. G. Tammann[1] gefunden hat, daſs die Grenzfläch zwischen einer Krystallart und ihrer Schmelze häufig der geometrisch Ort ist, in dem sich die Zentren der Krystallisation einer neue Krystallart bilden, so darf man wohl auch annehmen, daſs die Zal der Krystallisationszentren der α-Form, die sich in den Krystalle der β-Form bildet, durch Gegenwart einer Flüssigkeit beeinfluſs werden kann.

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen zwischen 32 un 65 °/₀ Calcium treten bei etwa 510° Haltepunkte von geringer Zei dauer auf. Das Maximum dieser Zeitdauer liegt bei etwa 35 °/ Calcium. Es müſsten also hier die α-CaCd-Krystalle mit de Schmelze von ungefähr 70 °/₀ Calcium eine neue Krystallart bilde Die Zusammensetzung dieser Krystallart könnte der Formel Ca_3Cd entsprechen, doch ist dieselbe nicht sicher gestellt, denn die eutel tische Horizontale bei 415° erstreckt sich bis ca. 25 °/₀ Calciun während sie sich nur bis 35 °/₀ Calcium erstrecken sollte. Es is möglich, daſs bei der Bildung der fraglichen Verbindung Ca_3Cd eine Umhüllung der α-CaCd-Krystalle stattfindet, doch konnte dies Vermutung mikroskopisch nicht mit Sicherheit bestätigt werden

[1] G. Tammann, Krystallisieren und Schmelzen, S. 149.

auch war es nicht möglich wegen der starken Oxydationsfähigkeit der Legierungen dieselben längere Zeit auf 510° zu exponieren, um die Wirkung einer solchen Exposition auf die Zeitdauer der eutektischen Haltepunkte bei 415° zu studieren.

Bei 415° finden sich die letzten Haltepunkte; die erhebliche Zeitdauer dieser Haltepunkte reicht von 27—87 % Ca. Da bei 87 % Calcium die Zeitdauer dieser Haltepunkte verschwindet, so krystallisiert bei 415° aller Wahrscheinlichkeit nach ein Mischkrystall mit 87 % Calcium und die Verbindung Ca_3Cd_3(?). Das Maximum der Zeitdauer liegt bei 71 % Calcium. Bei dieser Zusammensetzung müfsten sich die Kurven des Beginnes der Krystallisation *nD* und *ED* schneiden. Da diese Kurven jedenfalls recht steil verlaufen, so waren die dem Beginn der Krystallisation entsprechenden Knicke entweder nicht zu finden, oder dieselben waren nur sehr schwach angedeutet. Bei der Schmelze mit 76 % Calcium konnte durch Tasten mit dem Rührer festgestellt werden, dafs bei 450° schon eine nicht unerhebliche Menge von Krystallen ausgeschieden war.

Auf den Schliffflächen der Legierungen mit 2 und 7 % Calcium findet man nach dem Ätzen mit verdünnter Salpetersäure gut ausgebildete dunkel geätzte Hexagone der Verbindung $CaCd_3$, umgeben von hellem cadmiumreichem Eutektikum.

Die Legierungen bis zu 10 % Calcium sind an der Luft ziemlich beständig und zersetzen weder kaltes noch heifses Wasser unter sichtbarer Wasserstoffentwickelung. Ihre Härte übersteigt die des Cadmiums ein wenig.

Von 10—26 % Calcium wächst die Unbeständigkeit der Legierungen an der Luft, auch entwickeln sie aus kaltem Wasser bereits Wasserstoff und riechen besonders stark nach Acetylen.

Die Legierungen von 30 bis etwa 70 % Calcium sind noch oxydationsfähiger und zerfallen sowohl an der Luft, als auch langsamer im Exsiccator zu schwarzen Pulvern. Die Oxydationsfähigkeit der calciumreicheren Legierungen ist auch recht erheblich. Ihre Bruchflächen laufen schnell an der Luft schwarz an und bei längerem Stehen an der Luft bildet sich um den festen inneren Kern der Legierung ein schwarzes Pulver.

Die Sprödigkeit der Legierungen nimmt von 10 bis zu 40 % Calcium schnell zu und mit steigendem Calciumgehalte wieder ab.

Über die Darstellung der calciumreichen Legierungen des Aluminiums und Thalliums.

Von den Legierungen des Calciums mit Aluminium, Thallium, Blei, Zinn, Wismut und Antimon konnten auf dieselbe Weise, wie bei Zink und Cadmium, nur die calciumarmen Legierungen hergestellt und die Abkühlungskurven derselben aufgenommen werden, denn beim Überschreiten eines bestimmten Calciumgehaltes bedeckte sich die Oberfläche der Schmelze mit einer auch bei über 800° nicht schmelzenden, harten Schicht, welche ein weiteres Hinzufügen von Calcium und das Einführen des Schutzrohres des Thermoelementes in die Schmelze unmöglich machte. Es wurde deshalb versucht die Legierungen in einer bis auf 10—12 mm Quecksilberdruck evakuierten Röhre herzustellen. Die Versuchsanordnung war folgende: Ein glasiertes, unten geschlossenes Porzellanrohr, von 20 cm Länge und 25 mm innerem Durchmesser, wurde mittels eines Kautschukkorks luftdicht geschlossen. Im Kork wurden 3 etwa 5 mm weite Löcher ausgebohrt, in welche Glasröhren eingesetzt wurden. Das eine Glasrohr führte zur Wasserstrahlpumpe, durch die zwei anderen wurden das Schutzrohr des Thermoelementes und der Rührer in das Schmelzrohr eingeführt. Das Schutzrohr des Thermoelementes und der Rührer waren mit den in den Kautschukkork eingesetzten Glasröhren mittels dickwandiger Gummischläuche verbunden, wodurch es möglich war, dieselben in senkrechter Richtung zu bewegen, ohne das Vakuum aufzuheben. Das eigentliche Schmelzrohr aus Jenenser schwer schmelzendem Glas, von 14 cm Höhe und 20 mm innerem Durchmesser, wurde mit Asbestpapier geschützt in das Porzellanrohr geschoben.

Das Porzellanrohr wurde mittels eines grofsen Gasbrenners erhitzt, wobei die Temperatur 820° leicht erreicht werden konnte. Zwecks Ermäfsigung der Abkühlungsgeschwindigkeit wurde das Porzellanrohr bis etwa $^3/_4$ seiner Höhe von zwei konzentrischen oben gedeckten Asbestmänteln umgeben; die Asbestmäntel wurden von unten während der Aufnahme der Abkühlungskurven durch eine mit Sand gefüllte Asbestschale geschlossen. Zur Verhinderung einer zu starken Erhitzung des Kautschukkorks wurde der obere Teil des Porzellanrohres mittels einer Bleischlange, durch welche kaltes Wasser flofs, gekühlt.

Die Metalle wurden gleichzeitig in das Schmelzrohr eingetragen, das Porzellanrohr evakuiert und erhitzt. Die Bildung der harten

Schicht an der Oberfläche der Schmelze trat auch im Vakuum, wenn auch in vermindertem Maſse, ein; deshalb muſste das Porzellanschutzrohr des Thermoelementes[1] unmittelbar nach dem Auflösen des Calciums, in dem Moment, wo die Temperatur der Schmelze plötzlich anstieg, in die Schmelze eingeführt werden. Auf solche Weise gelang es, die Abkühlungskurven der Calcium-Aluminiumlegierungen von 25—90 $^0/_0$ Ca und die der Calcium-Thalliumlegierungen von 30—50 Atomprozent Ca aufzunehmen. Die calciumärmeren Legierungen von Aluminium und Thallium wurden im nicht evakuierten Rohr hergestellt.

Die flüssigen Legierungen des Thalliums und Calciums, welche mehr als 50 Atomprozent Ca enthalten, zerstören das Porzellanschutzrohr des Thermoelementes so rasch, daſs es nicht gelang eine Abkühlungskurve aufzunehmen. Beim Blei, Zinn, Wismut und Antimon konnte ich auch beim Schmelzen im Vakuum nicht zu höheren Calciumkonzentrationen, als bei Herstellung der Legierungen im offenen Gefäſs, kommen, denn beim Zusammenschmelzen dieser Metalle mit Calcium wird eine sehr viel erheblichere Wärmemenge frei, als beim Zusammenschmelzen von Aluminium und Thallium mit Calcium; führte man das Porzellanschutzrohr des Thermoelementes vor Beginn der Schmelzung zwischen die Metallstücke, so wurde das Schutzrohr unfehlbar zerstört, und suchte ich das Thermoelement erst nach stattgefundener Reaktion der beiden Metalle in die Schmelze einzuführen, so konnte ich mit dem Schutzrohr die auf der Legierung gebildete harte Rinde der Oxyde nicht durchbrechen.[2]

Calcium-Aluminiumlegierungen.

Eine Legierung von Calcium und Aluminium wurde bereits von Wöhler[3] hergestellt; er bediente sich hierbei der Methode von

[1] Die Schutzrohre aus Jenenser Glas halten bei dieser Temperatur das Vakuum nicht.

[2] In der Dissertation von H. Schlegel (s. w.) heiſst es (S. 54):

„Zum Schluſs versuchte ich noch Legierungen von Calcium mit Blei, Zinn, Zink und Magnesium herzustellen. In jedem Falle bewirkte das Calcium eine auſserordentliche Sprödigkeit der neuen Legierungen. Calcium-Blei- und Calcium-Zinklegierungen konnten deshalb nicht untersucht werden, weil die Pyrometerschutzrohre gleich beim ersten Versuche zerfressen wurden und kein Vakuum mehr hielten. Ähnliches zeigte die Calcium-Zinnlegierung, nur verschmolz diese auſserdem noch mit dem Porzellantiegel, in dem sie bereitet wurde.“

[3] F. Wöhler, Verbindungen des Magnesiums und Calciums mit Aluminium, *Lieb. Ann.* **1866**, 138.

CARON. Ungefähr gleiche Teile von Aluminium und Natrium wurde mit einem grofsen Überschufs von Chlorcalcium zusammengeschmolzen wobei „eine blaugraue Masse von starkem Glanz, leichter Spaltbarkeit und grofsblätterigem Bruch entstand". Die Analyse dieser Krystalle ergab: 88 % Al, 8.6 % Ca und 3 % Fe (aus dem Aluminium). WÖHLER betrachtete dieses Produkt als ein mechanisches Gemenge von Calcium und Aluminium. Auf die Legierung wirkt weder Luft noch Wasser ein.

Das Zustandsdiagramm.

Der Schmelzpunkt des Aluminiums wird durch Zusatz von Calcium erniedrigt. Das sich bildende eutektische Gemenge von der Zusammensetzung etwa 8.1 % Ca und 91.9 % Al krystallisiert bei ca. 610°.

Tabelle 3.

Calcium-Aluminiumlegierungen.

Calciumgehalt der Legierungen		Beginn der Krystallisation		Eutektische Krystallisation	
Gew.-%	Atom-%	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit
0	0	657°			
4.0	2.7	630		609°	4.3′
8.1	5.6	—		612	10.1
12.6	8.9	672		611	6.5
16.4	11.7	692	1.7′	612	6.1
19.9	14.1	689	2.0	611	3.4
24.3	17.8	691	4.4	609	2.5
26.9	19.9	694	5.0	609	1.8
30.2	22.7	691	6.0	615	1.0
	$CaAl_3$. Der Formel entspricht 33.03 % Ca.				
33.1	25.1	693	7.5		
36.9	28.3	693	5.0		
40.0	31.1	697	2.0		
50.0	40.3			548	1.0
58.6	49.0			552	1.8
69.5	60.6			549	2.2
79.0	71.8	(600)		549	4.5
90.2	86.1	695		538	4.0

Die Schmelzkurve fällt von reinem Aluminium bis zum eutektischen Punkte *B* und steigt dann ziemlich steil bis zum Punkte

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen zwischen 16 und 43 $^0/_0$ Ca wurden bei etwa 692° Haltepunkte gefunden und da, nach der Bewegung des Rührers zu urteilen, diese Legierungen oberhalb 692° vollständig flüssig waren, so mufs man annehmen,

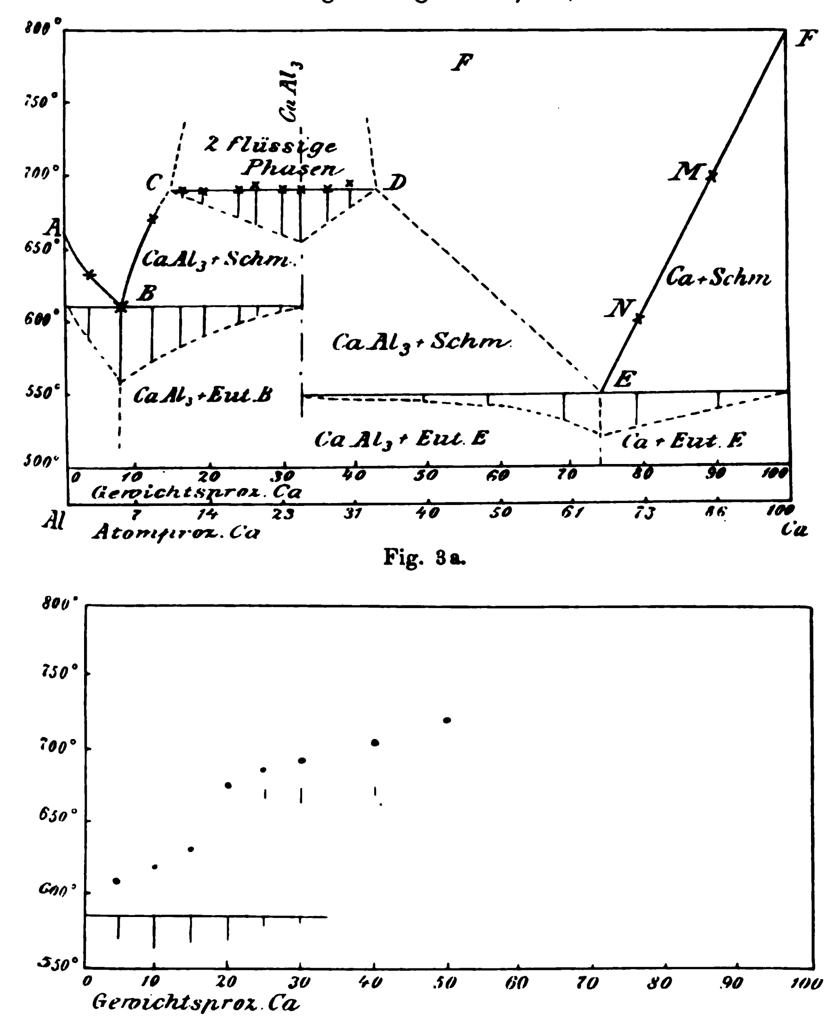


Fig. 3a.

Fig. 3b (nach Schlegel).

dafs in diesem Gebiete oberhalb 692° zwei flüssige Phasen vorhanden sind, die bei 692° die Zusammensetzung der Punkte *C* und *D* besitzen und unter Bildung einer neuen Krystallart bei dieser Temperatur aufeinander reagieren. Die Zusammensetzung dieser Krystallart läfst sich auf folgende Weise bestimmen:

1. Das Maximum der Zeitdauer der Haltepunkte bei 69
ist auf der Abkühlungskurve einer Schmelze mit 33.1 % Ca
finden.

2. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 610° w
bei der Konzentration 33.5 % Ca gleich Null.

Dieser Zusammensetzung entspricht ziemlich genau die Forr
$CaAl_3$ (33.0 % Ca).

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen im Gebiete zwisch
D und *E* (Fig. 3a) waren nur Haltepunkte, deren Zeitdauer n
steigendem Calciumgehalte bis etwa 75 % Ca zunimmt und da
wieder abnimmt, zu finden. Die Temperatur *M* der primären K
stallisation einer Legierung mit 90.2 % Ca ist durch einen Kn
auf der entsprechenden Abkühlungskurve ziemlich klar ausgesproch
wogegen der Punkt *N* auf der entsprechenden Abkühlungskurve n
schwach angedeutet ist. Die Lage des eutektischen Punktes
ergibt sich durch Verlängerung der Kurve des Beginnes der K
stallisation *MN* zu etwa 75 % Ca. Diese Lage des eutektisch
Punktes stimmt auch ungefähr mit der Zeitdauer der Krystallisati
bei 550° überein.

Nach den thermischen Resultaten war zu erwarten, dafs, we
man eine Legierung von der Zusammensetzung zwischen 16 u
43 % Ca über 692° erhitzt und dann gut umrührt, man in d
Legierung zwei Schichten finden wird; doch konnte auf der v
allerdings zahlreichen Poren durchsetzten Schliffläche des so p
parierten Regulus mit 26.5 % Ca die Existenz zweier Schichten au
bei Anwendung verschiedener Ätzmittel nicht nachgewiesen werd
Auch die Analyse ergab im unteren Teile des Regulus einen Calciu
gehalt von 24.5 % und im oberen Teile einen Calciumgehalt v
25.0 %. Infolgedessen ist anzunehmen, dafs die über 692° si
bildende Emulsion der beiden Schichten von der Zusammensetzung
und *D* sich nur langsam in zwei Schichten trennt.

Die Struktur der Calcium-Aluminiumlegierungen entspricht
allgemeinen den Resultaten der thermischen Analyse. In d
Legierung mit 4 % Ca sieht man die primär gebildeten Krystallit
des Aluminiums, umgeben von einem feinkörnigen, an der L
braun anlaufenden Eutektikum. Die Legierung mit 8.1 % Ca b
steht fast ausschliefslich aus jenem eutektischen Strukturelem
In Legierungen bis zu 20 % Ca sieht man deutlich die prim
gebildeten Krystalliten der Verbindung $CaAl_3$, umgeben vom Eut
tikum *B*. Zwischen 20 und 50 % Ca sind die Legierungen aufs

ordentlich porös und lassen sich nicht gut polieren, doch konnte ich mich davon überzeugen, dafs in der Legierung mit 33.1 °/₀ Ca die Grundmasse zwischen den zahlreichen Poren homogen war. In den Legierungen mit 50—69 °/₀ Ca findet man die primär gebildete Verbindung $CaAl_3$, umgeben von einem Eutektikum, das an der Luft rascher, als das Eutektikum *B*, braun bis bläulich anläuft. In den Legierungen mit 79 und 90 °/₀ Ca findet man gelbe primär gebildete Krystalle des Calciums, umgeben vom Eutektikum *E*.

Die Legierungen von 0—8 °/₀ Ca haben die Farbe des reinen Aluminiums und sind etwas härter als Aluminium. An der Luft und in kaltem Wasser sind sie ziemlich beständig; heifses Wasser zersetzen sie unter Bildung von Wasserstoffgas. Die Legierungen mit mittlerem Calciumgehalte sind spröde und porös und haben einen grobkrystallinischen silberweifsen Bruch. Sie entwickeln bereits aus kaltem Wasser langsam Wasserstoffgas. Die calciumreichen Legierungen sind weniger spröde und unbeständig an der Luft.

Schliefslich mufs ich noch einer Arbeit, welche während der Ausführung meiner Untersuchungen erschien, Erwähnung tun. H. Schlegel[1] hat einige Daten über das Zustandsdiagramm der Calcium-Aluminiumlegierungen bis zu 50 °/₀ Ca angegeben. Diese Angaben von Schlegel stimmen nur in dem Hauptpunkte mit meinen Resultaten überein. Um einen Vergleich seiner Resultate mit meinen zu erleichtern, habe ich das Diagramm von Schlegel in Fig. 3b wiedergegeben. Die am Galvanometer abgelesene Temperatur hat Schlegel nicht korrigiert, und zur Anbringung dieser Korrektionen fehlen in der Arbeit von Schlegel die nötigen Unterlagen. Die eutektischen Haltezeiten bei ca. 585° nach Schlegel entsprechen wohl den von mir bei 610° gefundenen. Nach Schlegel wird die Zeitdauer dieser eutektischen Krystallisation bei 34 °/₀ Ca Null, und hieraus schliefst er auf die Formel $CaAl_3$, obwohl die von ihm gefundenen Haltepunkte zwischen 650 und 700° nicht bei einer und derselben Temperatur liegen. Die meinen Befunden widersprechenden Angaben von Schlegel betreffs der Legierung mit 50 °/₀ Ca könnten vielleicht darauf zurückgeführt werden, dafs durch Abbrand die Konzentration der von Schlegel untersuchten Legierung mit angeblich 50 °/₀ Ca sich erheblich geändert hatte.

[1] H. Schlegel, Über das metallische Calcium, Dissertation, Leipzig.

Calcium-Thallium.

Wie aus Fig. 4 und Tabelle 4 zu ersehen ist, steigt die Scl kurve der Calcium-Thalliumlegierungen ziemlich schnell zu hö Temperaturen.

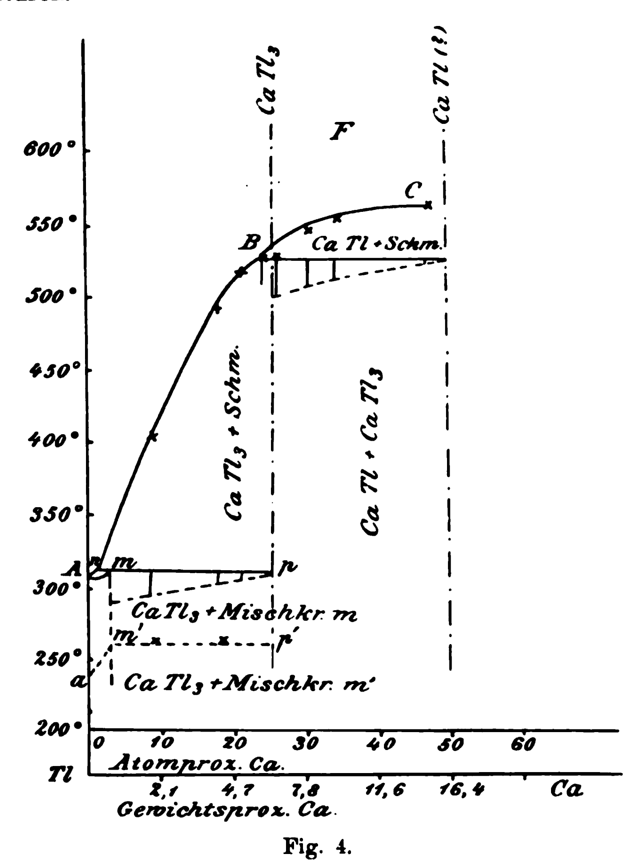


Fig. 4.

Die eutektische Temperatur in Legierungen von 9—22 prozent Ca liegt um 6° höher als der Schmelzpunkt des Thalliums; infolgedessen ist anzunehmen, dafs sich bei ge Calciumgehalten aus den Schmelzen Mischkrystalle ausscl Wir hätten dann für diese Legierungen die Kurve des Be der Krystallisation *An* (Fig. 4) und die Kurve des Endes de stallisation *Am*, und bei der eutektischen Temperatur von 308° würde die Schmelze *n* mit dem gesättigten Mischkrys und der Verbindung $CaTl_3$ im Gleichgewicht sein. Diese An

Tabelle 4.

Calcium-Thalliumlegierungen.

Calciumgehalt der Legierungen Gew.-%	At.-%	Temperatur des Beginnes der Krystallisat.	Eutektische Krystallisation Temp.	Zeit	Temperatur der Umwandlung
0	0	302°			238°
2.0	9.3	404	310°	3.6′	263
4.2	18.4	490	308	2.0	261
5.2	21.7	515	307	1.1	
6.0	24.4	—	524	3.3	
	$CaTl_3$. Der Verbindung entspricht 6.14 % Ca.				
6.5	26.0	—	527	5.6	
8.0	30.8	536	522	4.0	
9.4	34.4	553	520	2.9	
14.9	47.1	558	524	0.9	

steht mit folgender Tatsache in Übereinstimmung. Der Umwandlungspunkt des reinen Thalliums wurde bei 238° gefunden und die Umwandlungswärme zu etwa $^1/_6$ der Schmelzwärme, im Einklang mit dem von Levin[1] gefundenen Werte, bestimmt; die Umwandlung der thalliumreichen Mischkrystalle wurde bei den Legierungen mit 9.3 und 18.4 Atomprozent Ca bei ca. 262°, also um etwa 24° höher, als der Umwandlungspunkt des reinen Thalliums, beobachtet. Demnach würde der Umwandlungspunkt des Thalliums durch Beimischung von Calcium erhöht werden, bis im gesättigten Mischkrystall *m* die Umwandlungstemperatur 262° erreicht wird. In den calciumreicheren Legierungen müfste dann der Umwandlungspunkt des thalliumreichen Mischkrystalles konstant bei 262° zu finden sein. Die wahrscheinliche Änderung der Temperatur des Umwandlungspunktes wird durch die gebrochene Linie *am′p′* angedeutet.

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen zwischen *B* und *C* finden sich kleine Knicke, deren Temperatur mit steigendem Calciumgehalte wächst, und Haltepunkte bei etwa 524°. In diesem Gebiete scheidet sich primär eine Krystallart von vermutlich der Zusammensetzung CaTl aus. Die Zusammensetzung dieser Verbindung folgt aus dem Umstande, dafs die Zeitdauer der Reaktion bei 524° bei 51 Atomprozent Ca verschwindet. Diese Krystallart reagiert bei 524° mit der thalliumreicheren Schmelze unter Bildung der Krystalle

[1] M. Levin, Über Gold-Thalliumlegierungen.

von der Zusammensetzung $CaTl_3$. Die Formel $CaTl_3$ geht aus folgenden Tatsachen hervor:

1. Die Zeitdauer der Krystallisation bei 524° hat bei der Konzentration 26.0 Atomprozent Ca ein Maximum.

2. Die Zeitdauer der Krystallisation bei 308° wird bei 25.5 Atomprozent Ca der Extrapolation nach Null.

3. Bei der mikroskopischen Untersuchung der Legierung mit 26.0 Atomprozent Ca ergab sich, dafs die Legierung aus einer einzigen Krystallart, welche an der Luft schnell bläulich anläuft, besteht.

Das Mittel aus diesen Bestimmungen ist 25.7 Atomprozent, während der Formel $CaTl_3$ 25 Atomprozent Ca entsprechen. Der Unterschied 0.7 Atomprozent ist, in Gewichtsprozent ausgedrückt, etwa 0.2 %. Es mag noch erwähnt sein, dafs bei der Herstellung der Calcium-Thalliumlegierungen nur ein unbedeutender Abbrand eintritt.

Die mikroskopische Struktur der Legierungen entspricht dem Verlauf der Krystallisation. Die Legierungen von der Zusammensetzung zwischen *n* und *B* bestehen aus primär ausgeschiedenen bläulichen Krystallen der Verbindung $CaTl_3$, umgeben von gelben, thalliumreichen Mischkrystallen. In den Legierungen zwischen *B* und *C* sieht man die primär ausgeschiedenen hellen Nadeln der Verbindung CaTl(?), umgeben von sekundär gebildeten Krystallen der Verbindung $CaTl_3$. Die Krystalle der Verbindung CaTl scheinen an der Luft stabiler zu sein, als die Krystalle der Verbindung $CaTl_3$.

Die Calcium-Thalliumlegierungen sind härter als reines Thallium, so dafs sie sich nicht mit dem Messer schneiden lassen, und brüchig. An der Luft bedeckt sich die polierte Oberfläche derselben bereits bei einem Calciumgehalte von 2 % viel rascher, als reines Thallium, mit einer bläulichen Schicht, welche nach einiger Zeit braun wird.

Die Legierungen bis zu einem Calciumgehalte von etwa 6 % entwickeln nur aus heifsem Wasser Wasserstoff. Die Legierungen mit höherem Calciumgehalte zersetzen bereits kaltes Wasser unter Wasserstoffentwickelung.

Calcium-Blei.

In der Literatur findet man nur eine Angabe von CARON[1] über die Calcium-Bleilegierungen. Dieser Forscher stellte eine Legierung

[1] H. CARON, Über die Reduktion des Chlorbariums und Chlorcalciums durch Natrium, *Lieb. Ann.* **1859**, 111.

von Calcium und Blei her, indem er eine Natrium-Bleilegierung unter Chlorcalcium schmolz. Dabei tritt eine doppelte Umsetzung ein und es resultiert eine Calcium-Bleilegierung. Die Zusammensetzung derselben gab CARON zu: 17.10% Ca, 81.10% Pb, 0.32% Na, 0.52% Si und 0.58% Mg an.

Da das Calcium in geschmolzenem Blei unter Feuererscheinung sich auflöst und die Oxydation der Schmelzen sehr rasch vor sich geht, mufste das bei Cadmium und Zink benutzte Verfahren etwas geändert werden. Es wurde durch einige Vorversuche festgestellt, bei welcher Temperatur das Calcium im geschmolzenen Blei sich schnell auflöst, und erst bei dieser Temperatur (etwa 700°) wurde das Calcium in Stückchen von 0.2 g in die Bleischmelze eingetragen. Infolge des grofsen Unterschiedes der spezifischen Gewichte von Calcium und Blei bleibt das Calcium an der Oberfläche der Schmelze schwimmen, wenn die Temperatur des Bleis zu niedrig ist, und oxydiert sich derart, dafs es später bei viel höherer Temperatur als 700° sich nicht mehr im Blei auflöst. Sowohl die Schmelzröhren aus Jenenser Glas, als auch die Porzellanschutzröhren, werden während des Eintragens des Calciums, wobei die Temperatur nach jedesmaligem Zufügen von Calcium bis um 250° steigt, zerstört.[1]

Um die Schmelze möglichst vor der Einwirkung der Luft zu

Tabelle 5.
Calcium-Bleilegierungen.

Calciumgehalt der Legierungen Gewichts-%	Atom-%	Temperatur des Beginnes der Krystallisation	Eutektische Krystallisation Temp.	Zeit
0	0	330°		6.5′
2.0	9.2	548	332°	4.0
4.3	18.8	617	331	2.3
6.0	24.6	649	330	0.3
$CaPb_3$. Der Verbindung entspricht 6.07% Ca.				
6.4	26.0	648		
6.5	26.4	647		
7.9	30.6	641	625	1.6
9.9	36.2	—	623	5.2
12.0	41.2	—	623	3.5

[1] Im allgemeinen sind Schutzröhren aus schwerschmelzendem Jenenser Glas widerstandsfähiger gegen die zerstörende Wirkung der Legierungen, als die Porzellanschutzröhren.

schützen, wurde darauf geachtet, dafs das Schmelzrohr o
von der Luft abgeschlossen war. Zu diesem Zwecke wu
Calcium durch eine kleine Öffnung in dem Korken, welc
Schmelzrohr verschlofs, eingetragen und nach jedem Eintrage
diese Öffnung mit einem anderen kleinen Stopfen geschloss

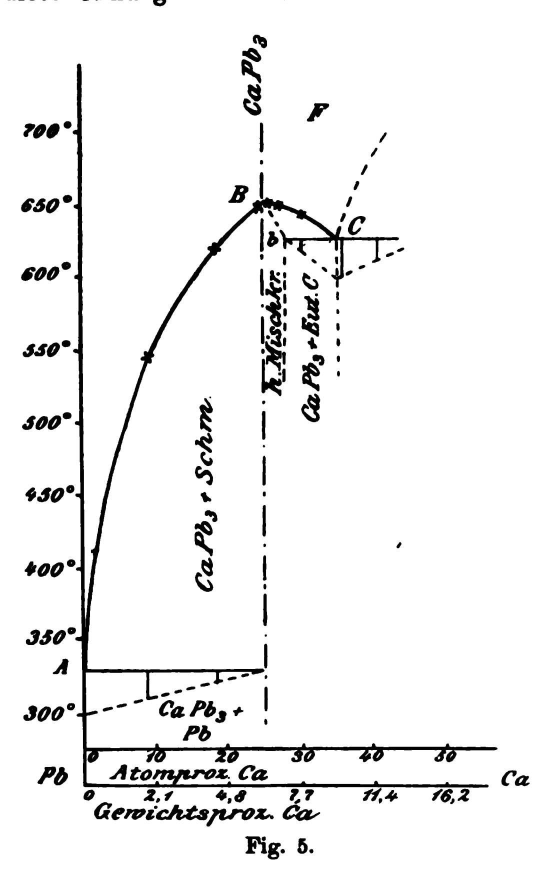


Fig. 5.

Bei den Sc
mit höherem (
gehalte (von
25 Atomprozent
machte sich ein
Saigerung ber
die aber bei
Umrühren der S
bis zur Aussc
der ersten Krys
seitigt werden

Das Zustandsdi

Wie bei c
cium - Zinklegi
steigt die Schm
der Calcium - I
rungen vom
punkte des rein
steil in die Hö

Der Schm
des Bleis wir
Calcium nicht
erniedrigt, d
Legierungen
bis 24.6 Atomp
wurde zum Schlufs der Krystallisation ein Haltepunkt
Schmelzpunkt des reinen Bleis beobachtet. Mit steigendem
gehalte wird die Menge des auskrystallisierenden Bleis klein
dem Kurvenaste *AB* scheidet sich primär eine Verbindu
deren Zusammensetzung sich auf folgende Weise bestimm

1. Die Schmelzkurve hat zwischen 24.6 und 26.4 Ato
Ca ein ausgeprägtes Maximum.

2. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 3
bei 25.5 Atomprozent Ca Null.

Das Mittel aus diesen Bestimmungen beträgt 25.5 Atomprozent, während die Formel $CaPb_3$ 25 Atomprozent Ca verlangt.

Der Abbrand der Legierungen bis etwa 30 Atomprozent Ca ist unbedeutend. Die Analyse der Legierung mit 6.4 % (26.0 Atomprozent) Ca, welche unter dem Mikroskope vollständig homogen erscheint, ergab einen Calciumgehalt von 6.5 %. Der Unterschied von 0.1 % kann auf einen Versuchsfehler zurückgeführt werden.

Da die Legierungen mit 26 und 26.4 Atomprozent Ca homogen erscheinen und das Eutektikum *C* der Extrapolation nach bei 27.5 Atomprozent Ca verschwindet, so ist anzunehmen, dafs zwischen *B* und *b* sich $CaPb_3$-reiche Mischkrystalle bilden.

Auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 36.2 und 41.2 Atomprozent Ca finden sich nur Haltepunkte bei der Temperatur der eutektischen Krystallisation; die Knicke, welche der Temperatur der primären Ausscheidung einer neuen Krystallart von unbekannter Zusammensetzung entsprechen würden, konnten nicht gefunden werden. Das bei 625° schmelzende Eutektikum *C* enthält etwa 35 Atomprozent Ca.

Die mikroskopische Struktur der Calcium-Bleilegierungen entspricht dem Verlauf ihrer Krystallisation. Die Legierungen zwischen 0 und 24.6 Atomprozent Ca zeigen auch ungeätzt unter dem Mikroskope helle abgerundete Krystalle der Verbindung $CaPb_3$, umgeben von dunkleren Bleimassen. Die Legierung mit 30.6 Atomprozent Ca besteht aus Polyedern der Verbindung $CaPb_3$, umgeben von Lamellen des Eutektikums *C*, welches an der Luft rasch dunkel wird. Die Legierungen mit 36.2 und 41.2 Atomprozent Ca bestehen aus primär ausgeschiedenen dunklen abgerundeten Krystallen der Krystallart von unbekannter Zusammensetzung, umgeben vom Eutektikum *C*.

Die Legierungen mit einem Gehalt an Calcium bis 4 % sind härter als reines Blei und nicht brüchig, dagegen sind die Legierungen mit höherem Calciumgehalte brüchig.

Die Legierungen von 0 bis 6 % Ca und auch die Verbindung $CaPb_3$ werden weder von kaltem noch heifsem Wasser merklich zersetzt; die Legierungen mit gröfserem Calciumgehalte zersetzen Wasser unter Wasserstoffentwickelung.

Die calciumarmen Legierungen erhalten sich einige Zeit im Exsiccator unverändert, dagegen zerfallen auch im Exsiccator die calciumreichen Legierungen (von etwa 10 % Ca ab) nach einiger Zeit in ein schwarzes Pulver.

Calcium-Zinn.

Nach MOISSAN[1] verbindet sich Zinn, etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, mit Calcium unter Bildung einer weißen krystallinischen Zinn-Calciumlegierung, welche 3.82 % Calcium enthält und kaltes Wasser sehr langsam zersetzt.

Die Calcium-Zinnlegierungen wurden von mir auf dieselbe Weise hergestellt, wie die Calcium-Bleilegierungen. Die Auflösung des Calciums in geschmolzenem Zinn findet bei etwa 650° statt, wobei die Temperatur der Schmelze bis etwa 900° steigt. Die Schutzröhren des Thermoelementes wurden von den calciumreichen Legierungen sehr oft zerstört.

Das Zustandsdiagramm.

Die Schmelzkurve der Calcium-Zinnlegierungen ist derjenigen der Calcium-Bleilegierungen außerordentlich ähnlich.

Tabelle 6.
Calcium-Zinnlegierungen.

Calciumgehalt der Legierungen Gewichts-%	Atom-%	Temperatur des Beginnes der Krystallisation	Eutektische Krystallisation Temp.	Zeit
0	0	232°		11.0′
0.8	2.2	(322)	233°	10.0
2.3	6.7	(450)	232	8.5
6.5	17.1	577	232	5.5
9.5	23.6	617	231	1.6
10.3	25.7	623		
	$CaSn_3$. Der Verbindung entspricht 10.10 % Ca.			
11.0	26.8	624		
11.4	27.6	620		
12.8	30.4	615	603	3.7
14.9	34.1		604	6.3
16.2	36.4		603	5.9
18.0	39.5		603	4.0

Die Schmelzkurve steigt direkt vom Schmelzpunkte des reinen Zinns bis zum Schmelzpunkte der Verbindung $CaSn_3$. Auf dem Kurvenaste *AB* scheiden sich primär die Krystalle der Verbindung

[1] H. MOISSAN, *Compt. rend.* 127, (1898).

$CaSn_3$, gewöhnlich mit einer geringen Unterkühlung aus, und das zurückgebliebene Zinn erstarrt sekundär bei seinem Schmelzpunkte.

Die Zusammensetzung der Verbindung liefs sich auf folgende Weise bestimmen:

1. Die Schmelzkurve hat zwischen 23.7 und 26.8 Atomprozente Ca ein ausgeprägtes Maximum.

2. Die der Menge des zurückgebliebenen Zinns proportionale Zeitdauer der Krystallisation bei 232° wird bei 26.0 Atomprozente Ca Null.

Die Zusammensetzung der Verbindung liegt also zwischen 23.7 und 26.8 Atomprozente Ca, während die Formel $CaSn_3$ 25 Atomprozent Ca fordert. In Gewichtsprozenten ausgedrückt, beträgt die Verschiebung 0.2—0.4 %. Der Abbrand der Legierungen bis ca. 34 Atomprozente Ca ist sehr klein und eine bedeutende Verschiebung der Zusammensetzung der Verbindung durch Konzentrationsänderung ist ausgeschlossen.

Fig. 6.

Wie bei den Calcium-Bleilegierungen, ist auch hier anzunehmen, dafs zwischen *B* und *b* sich $CaSn_3$-reiche Mischkrystalle ausscheiden.

Auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 36.4 und 39.5 Atomprozenten Ca waren keine Knicke, welche der primären Ausscheidung der Krystallart von unbekannter Zusammensetzung

entsprächen, zu finden, deshalb ist der Verlauf des Kurvenastes *CD* unbestimmt.

Die mikroskopische Struktur der Legierungen bestätigt die Resultate der thermischen Analyse. Im Gebiete zwischen 0 und 23.7 Atomprozent Ca sieht man an der Luft rasch dunkel werdende Polygone der Verbindung $CaSn_3$, umgeben von Zinnmassen. Die Zinnkrystalle sind mit bloſsem Auge als helle Punkte in der dunklen Masse der Verbindung zu sehen. Die frisch polierten Oberflächen der Legierungen mit 25.6, 26.8 und 27.6 Atomprozent Ca zeigen unter dem Mikroskop homogene Polygone, durch feine Linien voneinander getrennt. Die Legierung mit 30.4 Atomprozent Ca besteht aus primär ausgeschiedenen Krystallen, umgeben von einem an einigen Stellen lamellaren Eutektikum. Die Legierung mit 34.1 Atomprozent Ca besteht aus reinem Eutektikum. Die Legierungen mit 36.4 und 39.5 Atomprozent Ca enthalten dunkle abgerundete Krystalle der Krystallart von unbekannter Zusammensetzung, umgeben vom Eutektikum *C*.

Die Legierungen des Calciums und Zinns werden an der Luft nach kurzer Zeit grau. Bereits die Legierung mit 2 % Ca wird von kaltem Wasser merklich unter Wasserstoffentwickelung zersetzt.

Die Legierungen mit kleinem Calciumgehalte (bis etwa 4 % Ca) sind härter als reines Zinn und ziemlich zähe; sie haben einen weiſsen grobkrystallinischen Bruch. Mit steigendem Calciumgehalte werden die Legierungen brüchig.

Calcium-Wismut.

Nach Moissan[1] löst sich Calcium bei Dunkelrotglut im geschmolzenen Wismut unter Feuererscheinung auf. Die entstandene Legierung zersetzt Wasser unter Bildung von Wasserstoff und eines schwarzen Pulvers.

Die Legierungen des Wismuts und Calciums wurden in der oben beschriebenen Weise hergestellt. Die ersten Portionen des Calciums lösen sich in der bis auf etwa 700° erhitzten Wismutschmelze unter Feuererscheinung, begleitet von einer kleinen Verpuffung, auf.

Die Abkühlungskurven der Legierungen wurden von 780° bis 200° verfolgt.

---

[1] H. Moissan, l. c.

Tabelle 7.

Calcium-Wismutlegierungen.

Calciumgehalt der Legierungen Gew.-%	Atom-%	Temp. des Beginnes der Krystallisation	Erster Haltepunkt Temp.	Zeit	Zweiter Haltepunkt Temp.	Zeit
0	0	268°				
2.0	10.0	400			264°	8.0′
4.6	20.0		502°	0.7′	260	7.3
7.6	30.0		498	1.0	263	6.3
10.1	37.0		493	1.2	265	5.4

Wie aus der Tabelle 7 zu ersehen ist, haben die Abkühlungskurven der Legierungen bis 37 Atomprozent Ca Haltepunkte ungefähr um 5° tiefer als der Schmelzpunkt des reinen Wismuts, wobei die Zeitdauer der Haltepunkte mit steigendem Calciumgehalte abnimmt. Diese kleine Erniedrigung des Schmelzpunktes von Wismut spricht dafür, daſs die eutektische Schmelze nur sehr wenig Calcium enthält.

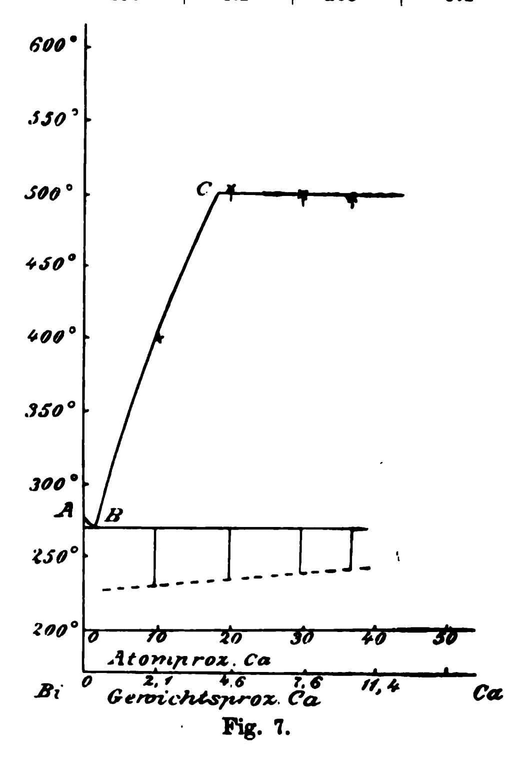


Fig. 7.

Vom eutektischen Punkte *B* steigt die Schmelzkurve bis zum Punkte *C*. Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 20.0, 30.0 und 37.0 Atomprozent Ca sind die primären Knicke nicht zu finden, dagegen aber Haltepunkte bei ungefähr einer und derselben Temperatur (ca. 500°). Es ist also anzunehmen, daſs Wismut mit Calcium eine calciumreiche Verbindung bildet; doch war mir die Bestimmung der Zusammensetzung dieser Verbindung nicht möglich, weil die Darstellung von homogenen Legierungen höherer Konzentrationen mir immer miſslang.

Unter dem Mikroskop sieht man auf der ungeätzten polierten Oberfläche der Legierungen dunkle nadelförmige Krystalle einer Krystallart von unbekannter Zusammensetzung, umgeben von sekundär krystallisiertem, wismutreichem Eutektikum. Diese Nadeln sind an der polierten Oberfläche der Legierungen mit bloſsem Auge zu sehen. Von feuchter Luft werden sie schnell angegriffen, blähen sich auf, treiben das sie umgebende Wismut etwas in die Höhe und fallen als schwarzes Pulver aus dem sie umgebenden Netzwerk von Wismut heraus. Dieser Prozeſs vollzieht sich an der Luft ziemlich schnell, so daſs in 2—3 Tagen die Legierungen in ein schwarzes Pulver und Wismutstückchen zerfallen. Aber auch im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure geht dieser Zerfall, wenn auch erheblich langsamer, vor sich; es scheint also, daſs der Zerfall der Calcium-Wismutlegierungen durch eine Umwandlung, begleitet von einer Volumausdehnung, bedingt ist.

Die Legierungen mit 2 und mehr Proz. Calcium entwickeln, in Wasser gebracht, deutlich Wasserstoffgas.

Calcium-Antimon.

Caron[1] stellte eine Calcium-Antimonlegierung, die 7.6 % Calcium enthielt, durch Zusammenschmelzen einer Antimon-Natriumlegierung mit Chlorcalcium her. Die in dieser Weise erhaltene Legierung oxydierte sich rasch an der Luft und zersetzte bei einem 5 % übersteigendem Gehalte an Calcium das Wasser mit Lebhaftigkeit, unter Entwickelung von antimonhaltigem Wasserstoffgase.

Trägt man in geschmolzenes Antimon bei 700° Calcium in kleinen Stückchen ein, so erfolgt jedes Mal eine ziemlich heftige Explosion und eine Feuererscheinung. Wenn der Calciumgehalt der Legierung bis auf 10 % Ca gestiegen ist, so beginnt die Legierung an ihrer Berührungsfläche mit der Luft zu erglühen, wobei sich eine harte Oxydationsschicht bildet, welche von dem Schutzrohr des Thermoelementes nicht mehr durchstoſsen werden kann.

Ein Zusatz von Calcium erniedrigt den Schmelzpunkt des Antimons, und zwar höchstens bis etwa 585°, der eutektischen Temperatur, bei welcher die Schmelze mit etwa 8 % Ca im Gleichgewicht mit Antimonkrystallen und einer Verbindung von unbekannter Zusammensetzung ist. Die Krystallisation beginnt in den

[1] H. Caron, l. c.

Tabelle 8.

Calcium-Antimonlegierungen.

Calciumgehalt der Legierungen Gewichts-%	Atom-%	Temperaturen des Beginnes der Krystallisation	Eutektische Krystallisation Temp.	Zeit
0	0	631°		
1.0	2.9	625	585°	0.4′
2.0	5.8	621	583	0.7
6.1	16.3	607	588	4.0
7.6	19.9	602	584	4.8
9.1	22.8	610	587	6.5

Legierungen von 0—8 % Ca, wie beim reinen Atimon, erst nach einer Unterkühlung von 2—20°.

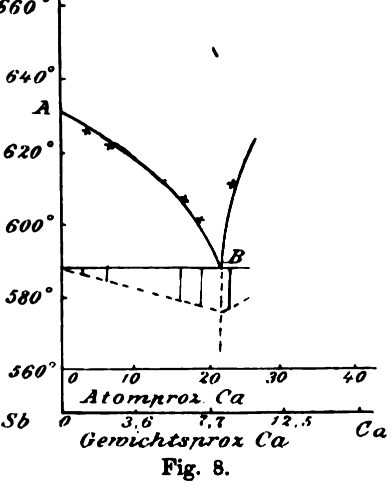


Fig. 8.

Auf der ungeätzten, polierten Oberfläche der Legierungen zwischen *A* und *B* sieht man unter dem Mikroskop die hellen Polygone der Antimonkrystalle, umgeben von einem grobkörnigen, teilweise lamellaren Eutektikum.

Die Calcium-Antimonlegierungen mit kleinem Calciumgehalte haben die Farbe des reinen Antimons und sind sogar weniger brüchig als Antimon. Die Legierung mit 9.0 % Ca ist ebenso brüchig, wie Antimon, und aufserdem sehr porös, so dafs sie nicht geschliffen werden konnte.

Die polierte Oberfläche der Legierungen mit 1, 2 und 6 % Calcium bleibt an der Luft längere Zeit blank. Diese Legierungen zersetzen weder kaltes noch heifses Wasser unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Dafs die von Caron hergestellte Legierung mit 5 % Calcium bereits Wasser unter lebhafter Wasserstoffentwickelung zersetzte, ist wohl auf den Natriumgehalt der Caronschen Legierung zurückzuführen. Von den von mir dargestellten Legierungen zersetzte erst die Legierung mit 9 % Calcium heifses Wasser unter langsamer Wasserstoffentwickelung.

Die Versuche, Calcium-Kupferlegierungen herzustellen, mufsten infolge der hohen Schmelztemperatur des Kupfers und der starken Oxydierbarkeit der calciumreicheren Schmelzen aufgegeben werden. Beim Eintragen eines Stückchen Calciums in geschmolzenes Kupfer entwickelten sich Calciumdämpfe, die unter Verpuffung verbrannten.

Trägt man 1 % Ca in geschmolzenes Cu ein, so wird der Schmelzpunkt des Kupfers um 8°, und beim Eintragen von 5 % Ca um 74° erniedrigt, und bei 920° findet sich auf den Abkühlungskurven ein eutektischer Haltepunkt. Auf diesen Legierungen sieht man nach Ätzen der Schliffläche mit verdünnter Salpetersäure die abgerundeten Kupferkrystallite umgeben von einem feinkörnigen, dunkleren Eutektikum.

Die Legierung mit 1 % Ca zersetzt bereits kaltes Wasser unter merklicher Wasserstoffentwickelung.

Zusammenfassung der Resultate.

Calcium zeichnet sich durch seine hohe Verbindungsfähigkeit aus. Es bildet mit den von mir untersuchten Metallen folgende Verbindungen:

$CaZn_{10}$	$CaCd_3$	$CaAl_3$	$CaTl_3$	$CaPb_3$	$CaSn_3$
$CaZn_4$	CaCd		CaTl(?)		
Ca_2Zn_3	Ca_3Cd_2(?)				
CaZn(?)					
Ca_4Zn					

Auch die Bildung einer Verbindung mit Antimon ist höchst wahrscheinlich, doch konnte ich die Zusammensetzung dieser Verbindung, sowie der Wismutverbindung, nicht feststellen.

Die Verbindungen: $CaZn_{10}$, Ca_2Zn_3, CaTl(?), $CaPb_3$ und $CaSn_3$ schmelzen unzersetzt zu einer Schmelze von der Zusammensetzung der Verbindung. Die Verbindungen: $CaZn_4$, CaZn(?), Ca_4Zn, Ca_3Cd_2(?) und $CaTl_3$ zerfallen beim Erhitzen in eine andere Krystallart und eine Schmelze. Die Verbindungen CaCd und $CaAl_3$ bilden sich aus zwei Flüssigkeiten, welche beim Schmelzpunkt der Verbindung miteinander gesättigt sind.

Wie man aus den Formeln ersieht, entsprechen die Formeln von nur zwei Verbindungen den Salzvalenzen (CaZn(?), CaCd). Sehr bemerkenswert ist, dafs die Formel CaM_3 sehr häufig auftritt, und

zwar tritt diese Verbindung sowohl beim zweiwertigen Cadmium, als auch beim dreiwertigen Aluminium, beim ein- und dreiwertigen Thallium, beim zwei- und vierwertigen Blei und beim zwei- und vierwertigen Zinn auf.

Zum Schlufs erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. G. TAMMANN meinen aufrichtigsten Dank für seine wertvollen Ratschläge und für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1907.

Fluoride und Oxyde des fünfwertigen Wismuts.

Von

OTTO RUFF.

Gemeinschaftlich bearbeitet mit MAX KNOCH und JULIAN ZEDNER.

Zu denjenigen Fluoriden, welche beim Erhitzen aller Voraussicht nach unter Abspaltung von Fluor zerfallen, gehört, der Stellung des Wismuts im periodischen System nach, und der sicher bewiesenen Existenz eines höheren Oxyds des Wismuts zufolge, auch das noch unbekannte, diesem Oxyd entsprechende Fluorid des Wismuts.

Es war nach unseren bisherigen Erfahrungen auf diesem Gebiet kaum zu erwarten, dafs sich die Darstellung eines solchen wasser- und sauerstofffreien Fluorids aus wässeriger Lösung ermöglichen lassen würde. Wir verwendeten daher als Ausgangsmaterial zunächst das wasserfreie „Wismuttrifluorid“,[1] indem wir es erst mit elementarem Fluor, dann mit wasserfreier Flufssäure und flüssigem Chlor bzw. Brom und schliefslich mit Antimonpentafluorid und flüssigem Chlor bzw. Brom zur Reaktion zu bringen versuchten; es liefs sich so aber keine weitere Fluorierung des Trifluorids erreichen, wohl in erster Linie infolge der fast völligen Unlöslichkeit des Trifluorids in den letzt genannten Flüssigkeiten.

Ein etwas günstigeres Ergebnis hatten unsere Versuche, Wismuttrichlorid durch elementares Fluor zu fluorieren, indem sie wenigstens die Möglichkeit der Bildung eines wasserfreien höheren Wismutfluorids bewiesen.

Wir liefsen die Reaktion in einer engen von einer Kohlensäure-Alkohol-Kältemischung umspülten Platinröhre verlaufen und erhielten

---

[1] Wismut selbst wird von elementarem Fluor unter Feuererscheinung in Wismuttrifluorid verwandelt; die Bildung eines höheren Fluorids läfst sich dabei nicht nachweisen.

als Reaktionsprodukt ein Trifluorid, das sehr geringe Mengen eines Jodkalium zersetzenden höheren Fluorids aufwies.

Unter diesen Umständen erschien es uns angebrachter, unter vorläufiger Aufgabe unseres eigentlichen Zieles erst die Wirkung wässeriger Flufssäure auf die sogenannte Wismutsäure und das sogenannte Kaliumbismutat zu untersuchen. Wir konnten dies um so unbefangener tun, als wir von den ähnlichen Versuchen von Weinland und Lauenstein[1] erst kurz vor Abschlufs des nachstehend Mitgeteilten Kenntnis erhielten.

Weinland und Lauenstein hatten bereits 1899 das Verhalten der Wismutsäure und des Kaliumbismutats gegen Flufssäure geprüft und gefunden, dafs in der Flufssäurelösung dieser Oxyde ein höheres Wismutfluorid, und zwar wahrscheinlich das Wismutpentafluorid anzunehmen sei, konnten aber weder es selbst, noch ein Derivat davon zur Analyse bringen. Es ist uns geglückt, in dieser Beziehung um einiges weiter zu kommen.

Durch Ermittelung der Löslichkeit des Wimuttrifluorids in Flufssäure einerseits und Analyse von Lösungen der Wismutsäure in Flufssäure andererseits konnten wir das gelöste Fluorid mit Sicherheit als ein solches des fünfwertigen Wismuts charakterisieren. Die sehr unbeständige, farblose Lösung dieses Fluorids zersetzte sich beim Eindampfen auch in bestem Vakuum, und es hinterblieb ein dunkelbraunes Oxydtrifluoridgemisch; setzte man vor dem Eindampfen aber Kaliumfluorid hinzu, so erhielt man bei Verwendung von einem Molekül Kaliumfluorid auf ein Atom fünfwertiges Wismut eine sich allmählich gelb färbende, schliefslich sirupdick werdende Lösung und zuletzt ein blasig-festes, gelbes, mikrokrystallines Oxyfluorid der mittleren empirischen Zusammensetzung $Bi_3O_4F_7 . 3\,KF$ von äufserlich zwar einheitlichem Aussehen, dessen Charakterisierung als chemisch-einheitliche Verbindung aber dahingestellt bleiben mufste; bei Verwendung von 3 Molekülen Kaliumfluorid ergab sich eine bis zum Schlufs des Eindampfens farblos bleibende Lösung, aus der sich beim Stehen im Eisschrank sehr gut ausgebildete farblose, derb prismatische Krystalle der Zusammensetzung $BiOF_3 . 3\,KF$ ausschieden; an feuchter Luft färbten sich dieselben sofort gelb und neigten ebenso wie das vorher erwähnte Oxyfluorid zu fast explosionsartiger Zersetzung. Da das letzt genannte Oxyfluoridsalz auch aus sehr stark flufssaurer

[1] *Z. anorg. Chem.* **20**, 46.

Lösung (60 %) erhalten wird, so ist anzunehmen, dafs auch das noch in Flufssäurelösung befindliche Wismut in der Lösung nur zum kleinsten Teil als Pentafluorid, viel mehr als Oxytrifluorid, enthalten ist.

Hiermit war die Fünfwertigkeit des Wismuts in den aus „Wismutsäure" und Bismutat erhältlichen Lösungen einwandsfrei sicher gestellt, und die Schlufsfolgerungen von HUTCHINS jr. und VICTOR LENHER,[1] dafs Wismuthalogenverbindungen, in denen Wismut mehr als dreiwertig auftritt, nicht existenzfähig seien, als unrichtig erwiesen. Wir versuchten nun, diesen Erfolg nach Möglichkeit auch zur Aufklärung der Natur unserer Ausgangsmaterialien, nämlich der „Wismutsäure" und des „Kaliumbismutats" zu verwerten, die nach den Untersuchungen von GUTBIER und seinen Schülern[2] recht zweifelhaft geworden ist. Kamen doch die letzt genannten Forscher, entgegen dem mancherlei Positiven früherer Arbeiten auf Grund ihrer eigenen Untersuchungen zu dem Ergebnis, dafs durch Oxydation von Wismutverbindungen mittels Chlorgas bei Gegenwart von Kalilauge oder auf elektrolytischem Wege oder mittels Kaliumferricyanid einheitlich zusammengesetzte Produkte nicht erhalten, und dafs aus deren Oxydationsprodukten unmöglich irgendwelche wohl definierten chemischen Verbindungen isoliert werden könnten; sie sprechen selbst von der Nichtexistenz einer Wismutsäure und eines Kaliumbismutats.

Es liefsen sich aus unseren Lösungen von Wismutoxyfluorid durch Verdünnen mit Wasser (wenn nicht zu stark sauer s. u.) oder Ansäuern mit Salpetersäure bzw. Fällen mit Kali- oder Natronlauge rotbraune bzw. gelbe Niederschläge erhalten, welche aus saurer Lösung alkalifrei, aus alkalischer alkalihaltig waren, im übrigen aber nur Wismut und Sauerstoff enthielten. Die alkalifreien Präparate erwiesen sich als sehr empfindlich gegen Temperatureinflüsse und schon bei Zimmertemperatur zersetzlich; ihr Gehalt an fünfwertigem Wismut erreichte bei vorschichtigem Arbeiten bis zu 90 % (gewöhnlich 72—80 %) des Gesamtwismutgehaltes. Die alkalihaltigen Präparate waren haltbarer, und es machte darum keine besonderen Schwierigkeiten, solche mit 95—98 % fünfwertigem Wismut zu bereiten; ihr Alkaligehalt betrug je nach der Auswaschzeit etwa 1 Mol. Alkalioxyd auf 1 At. Wismut oder weniger. Auf die Be-

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29**, 31—33.

[2] *Z. anorg. Chem.* **48**, 162. 294; **49**, 432; **50**, 210; siehe daselbst auch alle älteren Literaturhinweise, besonders DEICHLER, *Z. anorg. Chem.* **20**, 102.

stimmung des Wassergehaltes unserer Produkte legten wir ihrer Zersetzlichkeit halber keinen Wert; sie wurden stets noch feucht zur Analyse gebracht.

Aus diesen Versuchen ergab sich ganz eindeutig, dafs die braunen bis gelben Niederschläge, welche man aus Lösungen von fünfwertigem Wismut in Flufssäure erhalten kann, ein hydratisches Wismutpentoxyd von amphoterem Charakter enthalten, dessen gelbe Alkaliverbindung, wie dessen saure Lösungen durch Wasser hydrolytisch gespalten werden.

Wir stehen nicht an, diese Auffassung auch auf die mittels Chlor und Kalilauge oder elektrolytisch oder mittels Kaliumferrizyanid und Wismuttrioxyd erhältlichen Produkte in der Form zu übertragen, dafs wir auch sie als Alkalisalze mehr oder minder stark hydratisierten Wismutpentoxyds betrachten, welche infolge der bei ihrer Herstellung verwandten höheren Temperatur und längeren Zeit, wohl aber auch (bei den mittels Chlor bereiteten Präparaten) infolge der Gegenwart von Chlorionen während der Herstellung einen mehr oder minder starken Gehalt an Wismuttrioxyd aufweisen; gerade der letztere dürfte sich um so stärker geltend machen, je geringer die Alkalihydroxydkonzentration ist; denn wismutpentoxydhaltige Präparate geben mit Alkalichloridlösungen Chlor, schon ehe deren Hydroxylionengehalt unter denjenigen reinen Wassers heruntergeht.

Was nun schliefslich das sogenannte Wismuttetroxyd anlangt, so schliefsen wir uns auf Grund der bei dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen der Ansicht Gutbiers und seiner Schüler gerne an, dafs das sogenannte Wismuttetroxyd bzw. dessen Hydrate zurzeit noch ebensowenig bestimmt charakterisierte Substanzen sind, wie die sonstigen in der älteren Literatur gelegentlich genannten Oxyde; gleichwohl scheint es uns nicht unwahrscheinlich, dafs ein Wismuttetroxyd in den so benannten Oxyden als selbständige chemische Verbindung auch wirklich enthalten ist; denn die Sauerstoffabspaltung der sauerstoffreicheren Oxyde verläuft offenbar diskontinuierlich und kommt dann zu einem gewissen Stillstand, wenn etwa die Zusammensetzung BiO_2 erreicht ist.

Experimentelles.

Ausgangsmaterialien: Wir verwendeten sogenanntes Kaliumbismutat, welches wir uns aus frisch gefälltem Wismuthydroxyd mittels Chlor in Gegenwart von Kalilauge (spez. Gew. 1.4) bei Siede-

hitze herstellten. Wenn es sich nicht um die Herstellung eine Präparates mit höchstmöglichem Gehalt an fünfwertigem Wismu handelt, wenn vielmehr ein solcher mit ca. 85 % genügt, so kan man hierbei mit erheblich geringeren Alkalimengen auskommen, a DEICHLER angegeben hat.

Wir verfuhren wie folgt:

100 g frisch gefälltes, gut gewaschenes und abgepreſstes, feucht Wismuttrioxyd wurden in 500 g 40 % iger Kalilauge aufgeschlemm siedend heiſs unter lebhaftem Umrühren chloriert, bis ei kräftige Gasentwickelung und starkes Schäumen eintrat und dar auf Eis gegossen; das braune Oxyd wurde auf einem Koliertu abfiltriert, gewaschen, abgepreſst, analysiert und in noch feucht Form als Paste, „Oxydpaste", verwendet.

Analysenbeispiel. 0.504 g Substanz gaben 17.1 ccm ((21° C 776.4 B.) und 0.3705 g Bi_2O_3 entsprechend 87.6 % Bi^V vo Gesamt-Bi-Gehalt.

Sollte die Rohwismutpentoxydpaste möglichst frei von Alka zur Verwendung kommen, so wurde das Alkali durch Behandeln de Paste mit Wasser und 15 % iger Salpetersäure bei 0° möglichs entfernt, wobei der Pentoxydgehalt meist etwas zurückging.

Zum Lösen der Rohpaste diente uns die käufliche 35 bis 40 % ige reine Fluſssäure; dieselbe ist aber zum Lösen alkaliarme oder -freier Oxyde zu schwach und wurde deshalb für diese durch Zu destillieren von wasserfreier Säure (aus KF.HF) auf ca. 60 % gebracht

Analytisches. Den Gehalt unserer Präparate an höher al dreiwertigem Wismut haben wir im folgenden stets in Prozente fünfwertigem Wismut vom Gesamtwismutgehalt angegeben. — Wi ermittelten ihn in den alkalifreien Oxydpasten durch einfache Erhitzen dieser in engen Glasröhren und Messen des entwickelbare Sauerstoffes in einem Azotometer einerseits und Bestimmen de Gesamtwismutgehaltes im Rückstand durch Fällen seiner salpeter sauren Lösung mit Ammoniumcarbonat andererseits. — Die alkali haltigen Pasten verloren ihren Sauerstoff erst beim Erhitzen au Rotglut vollständig; sie wurden darum in einem kleinen auf 0 gehaltenen Fraktionierkölbchen (30 ccm) mit aufgeschliffenem Tropf trichter, angeschmolzenem Siedeaufsatz, angeschliffenem Kühler un doppelter Vorlage mit verdünnter Salzsäure von 0° vollständi gelöst[1] und dann durch Erhitzen in Chlor, welches in die mit Jod

[1] Verfährt man anders, so bildet sich neben Chlor infolge der Reaktions wärme auch Sauerstoff, der natürlich der Bestimmung entgeht.

kaliumlösung beschickte Vorlage übergetrieben wurde, und in Wismuttrichlorid zerlegt; die Jodlösung wurde titriert, das Wismut aus der Lösung als Sulfid gefällt und als solches gewogen. — Die Lösungen in Flufssäure wurden in einem Platingefäfs an einem WAGNERschen Azotometer mit Wasserstoffsuperoxydlösung zersetzt. Die Menge des entwickelten Sauerstoffes ergab den Gehalt an fünfwertigem, diejenige des in der Zersetzungsflasche ausgeschiedenen Trifluorides denjenigen an Gesamtwismut.

Die Bestimmung des Fluors geschah in dem nach HÄBERLEIN modifizierten Apparat von FRESENIUS als Siliciumtetrafluorid, diejenige des Alkalis, nach Entfernung des Wismuts als Sulfid, durch Eindampfen des Filtrats und Abrauchen des Rückstandes mit Schwefelsäure.

Die Lösung von Wismutpentoxyd in Flufssäure, Wismutoxyfluoride.

Die feuchten, möglichst alkalifreien Oxydpasten wurden langsam in eisgekühlte ca. 60 %ige Flufssäure eingetragen und lösten sich darin im Verlauf einiger Stunden unter Zurücklassung von weifsem Wismuttrifluorid auf; es blieb dabei stets etwa diejenige Menge Wismuttrifluorid ungelöst, welche dem Gehalt der Pasten an dreiwertigem Wismut entsprach. Dafs das ausgeschiedene Fluorid wirklich Trifluorid war, ergaben Analysen des mit reiner Flufssäure wiederholt dekantierten und bei 105° getrockneten Produktes.

0.2150 g Substanz ergaben 0.1938 g Bi_2S_3; 0.2200 g Substanz ergaben 0.0672 g SiF_4; 0.2185 g Substanz ergaben 0.0630 g SiF_4.

Für BiF_3 berechnet: 73.3 % Bi, 21.45 % F,
Gef.: 73.2 „ „ 22.25; 21.0 % F.

Wurde das Fluorid bei Zimmertemperatur getrocknet, so enthielt es noch freie Flufssäure, die sich aber an der Luft schon allmählich verlor.

Die Lösungen der Oxydpasten enthalten das Wismut in fast ausschliefslich fünfwertiger Form.

Um dies einwandsfrei festzustellen, ermittelten wir zunächst die Löslichkeit von frisch gefälltem Wismuttrifluorid in reiner Flufssäure von verschiedener Stärke:

Das Wismuttrifluorid wurde aus Wismutpentoxydlösung in Flufssäure durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gefällt, mit reiner Flufssäure und Wasser wiederholt dekantiert, dann abgeprefst, in

noch schwach feuchtem Zustand in die Flufssäure eingetragen und mit dieser in einer Platinflasche 24 Stunden geschüttelt. Die Lösung wurde dann durch einen Platingoochtiegel vom Ungelösten abfiltriert, mit Salpetersäure zur Entfernung der Flufssäure wiederholt eingedampft, schliefslich mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und nochmals mit Ammoniumcarbonatlösung eingedampft. Das so ausgeschiedene Wismutoxyd wurde auf einem Goochtiegel zur Wägung gebracht.

100 Teile Flufssäure von 48.8 % lösten bei Zimmertemp. 0.005 g BiF_3.
100 „ „ „ 33.1 % „ „ „ 0.004 g BiF_3.

Die Bestimmung des Gehaltes der Lösungen an fünfwertigem Wismut führte zu folgenden Werten:

3 g Lösung, enthaltend ca. 50 % freier Flufssäure, entwickelten mit Wasserstoffsuperoxydlösung zersetzt 41.2 ccm O_2 (red.) = 0.0589 g O_2, entsprechend 0.3836 g Bi^V und ergaben nach dem Lösen des Trifluorids in Salzsäure und Fällen mit Schwefelwasserstoff 0.4784 g Bi_2S_3, entsprechend 0.3887 g Gesamt-Bi; sie enthielten also 98.7 % Bi^V oder: 3 g Lösung mit ca. 40 % Flufssäure, in gleicher Weise behandelt ergaben 34.14 ccm O_2 (red.) = 0.3179 g Bi^V und 0.3994 Bi_2S_3 = 0.3247 Gesamt-Bi, also 98 % Bi^V. Da diese Lösungen in Platingefäfsen infolge einer katalytischen Einwirkung des Platins unter Ausscheidung von Trifluorid und Entwickelung von Sauerstoff verhältnismäfsig rascher Zersetzung unterliegen und daher in jedem Moment an Wismuttrifluorid übersättigte Lösungen darstellen, so ist durch diese Analysen die reine Fünfwertigkeit des Wismuts in derartigen Flufssäurelösungen einwandsfrei dargetan.

Die Eigenschaften dieser Lösungen haben Weinland und Lauenstein zum Teil schon beschrieben. Sie sind vollkommen farblos und überaus leicht zersetzlich. Sie werden schon von dem Platin, in dem sie bereitet und eventuell aufbewahrt werden müssen, unter Entwickelung von Sauerstoff und Ausscheidung von Wismuttrifluorid katalytisch zersetzt, um so schneller, je rauher dessen Oberfläche ist, und lassen sich nur bei niederer Temperatur und in Flufsspatgefäfsen länger aufbewahren.

Bei allen Reaktionen der Lösung, in denen die starke Oxydationswirkung des fünfwertigen Wismuts zur Geltung kommt, scheidet sich Wismuttrifluorid aus. Die Lösung zersetzt sich mit Wasserstoffsuperoxyd und dessen Salzen stürmisch nach der Gleichung $BiOF_3 + H_2O_2 = BiF_3 + H_2O + O_2$, langsamer mit Silberoxyd und neutralen

Silbersalzen unter Ausscheidung von metallischem Silber und Wismuttrifluorid. Mit Salzsäure entwickelt sie sofort Chlor. Mangansalze werden ohne weiteres zu Übermangansäure oxydiert. Chromsäure wird aber nicht in Überchromsäure übergeführt.

Das fünfwertige Wismut zeigt demnach ein höheres Oxydationspotential als die Übermangansäure, ein niedrigeres als Wasserstoffsuperoxyd und die Überchromsäure.

Organische Substanzen werden gleichfalls rasch oxydiert. So entsteht aus Alkohol Aldehyd, aus Essigsäure Kohlensäure u. a. m.

Dem in der Lösung enthaltenen Fluorid liegt ein Wismutpentoxyd von amphoterem Charakter zugrunde:

Dessen schwach basische Natur erkennt man beim Verdünnen der an Wismutpentoxyd gesättigten sauren Lösungen mit viel Wasser; sie färben sich daraufhin erst gelb, dann tief braunrot, wohl infolge Bildung kolloidaler Lösungen und nach einiger Zeit (rascher auf Zusatz von Salpetersäure und Schwefelsäure) scheidet sich ein dunkelrotbrauner flockiger Niederschlag aus, der neben etwas Wismuttrifluorid nur Wismutpentoxyd und etwas -trioxyd enthält; dessen schwach saure Natur zeigt sich beim Eintropfen der Lösungen in Natronlauge, wobei ein rein gelber, nach dem Trocknen braungelber alkalihaltiger Niederschlag ausfällt, aus dem sich das Alkali durch andauerndes Auswaschen mit Wasser gleichfalls fast vollständig wieder entfernen läfst. (Näheres siehe unten.) Das ganze Verhalten dieser Wismutpentoxydlösungen gleicht demjenigen der entsprechenden Bleidioxydlösungen in auffallendster Weise.

Verdampfen der Lösungen. Nachdem der Gehalt der Lösungen an Wismutpentoxyd ermittelt und ihre Zusammensetzung in der jeweils gewünschten Weise reguliert war, kamen sie in eine sorgfältig geglättete Platinschale; diese wurde in eine Kupferretorte eingesetzt, deren Helm in eine durch eine Kältemischung gekühlte Kupfervorlage und dann zu einer mit festem Kaliumhydroxyd gefüllten Glasvorlage führte; hieran schlofs sich ein Manometer und eine rotierende Ölluftpumpe, welche das nötige Vakuum von höchstens 6—10 mm dauernd aufrecht zu halten gestattete. Die Kupferretorte stand in einem Wasserbad, dessen Temperatur zu Anfang 40° betrug, gegen Schlufs der Verdampfung aber auf Zimmertemperatur erniedrigt wurde; um das Verdampfen der Lösung zu beschleunigen, wurde durch einen seitlichen Tubus der Retorte noch ein Strom trockener Luft über die zu verdampfende Lösung geleitet.

Der nach dem Verdampfen bleibende Rückstand war ein anderer,

je nachdem die Lösung Alkalifluorid enthielt oder nicht und je nach dessen Menge.

Beim Verdampfen von **alkaliarmen** Lösungen blieb aus der schliefslich gelb werdenden klaren Lösung ein dunkelbrauner Körper zurück, dessen Analyse z. B. folgendes Resultat ergab:

0.7313 g Substanz ergaben beim Erhitzen 9.35 ccm Sauerstoff (korr.) = 1.83 %.

0.1463 g Substanz ergaben 0.1459 g Bi_2S_3 = 81.1 % Bi; 0.3571 g Substanz ergaben 0.0654 g SiF_4 = 13.33 % F; 0.293 g Substanz ergaben 0.0065 g Na_2SO_4 = 0.73 % Na.

Unter der Annahme, dafs das Fluor zunächst teils an das Natrium, teils an das dreiwertige Wismut gebunden war, berechnete sich hieraus etwa folgende Zusammensetzung:

$$2.23\ BiF_3 + 0.428\ Bi_2O_5 + 0.407\ Bi_2O_3 + 0.32\ NaF.$$

Es hatten sich also beim Verdampfen unter starker Zersetzung und Ausscheidung von Wismuttrifluorid eine grofse Menge von Oxyden ausgeschieden.

Setzte man der Lösung vor dem Verdampfen etwa **1 Molekül Alkalifluorid** auf 1 Molekül Wismutpentoxyd hinzu, so blieb beim Verdampfen erst eine dicke, gelbe Lösung, welche von dem bis dahin ausgeschiedenen Trifluorid abgegossen wurde, und aus dieser dann ein safrangelber, blasiger, mikrokrystalliner Rückstand, der noch 92—96 % seines Gesamtwismutgehaltes in fünfwertiger Form enthielt; derselbe zersetzte sich bei unvorsichtigem Reiben mit einem Platinspatel oder Glasstab unter starker Erwärmung und Sauerstoffentwickelung und hinterliefs danach eine rein weifse Masse, bestehend aus Wismuttrifluorid und Alkalifluorid. Die Zusammensetzung dieser Substanz schwankte etwas mit den einzelnen Darstellungen, vor allem wohl deshalb, weil es der leichten Zersetzlichkeit ihrer Lösung halber nicht möglich war, den Gehalt an Alkalifluorid bis zum Schlufs des Verdampfens exakt einzuhalten; deren Einheitlichkeit war daher nicht sicherzustellen.

Die Analysen zweier Substanzen verschiedener Darstellung ergaben z. B.:

I. 1.0673 g Subst.: 32.73 ccm O_2 (korr.) = 4.38 % O; 0.2134 g Subst.: 0.1622 g Bi_2S_3 = 61.74 % Bi; 0.4131 g Subst.: 0.1120 SiF_4 = 19.74 % F; 0.9655 g Subst.: 0.2972 g K_2SO_4 = 13.82 % K.

II. 0.3135 g Subst.: 10.02 ccm O_2 (korr.) = 4.52 % O_2; 0.2043 g Subst.: 0.1601 g Bi_2S_3 = 63.70 % Bi; 0.4223 g Subst.: 0.1092 g SiF_4; 1.2061 g Subst.: 0.3165 g K_2SO_4 = 11.78 % K.

Unter der Annahme, daſs alles Kalium als Kaliumfluorid und das dreiwertige Wismut als Wismuttrifluorid vorliegt, ergibt sich aus vorstehenden Daten etwa folgende Zusammensetzung des gelben Stoffes:

I. 0.913 $Bi_3O_4F_7$ + 3.55 KF + 0.22 BiF_3.

II. 0.943 $Bi_3O_4F_7$ + 3.02 KF + 0.22 BiF_3.

Er enthielte danach ein ziemlich kompliziert zusammengesetztes Wismutoxyfluorid-Kaliumfluorid: $Bi_3O_4F_7$.3KF.

Was die Eigenschaften des neuen Präparates anlangt, so färbt es sich beim Erhitzen auf 62° schwarzbraun und bläht sich bei 91° plötzlich auf unter Entwickelung von Sauerstoff und Entfärbung. Mit Wasser oder Ammoniak in Berührung bleibt es zunächst unverändert, färbt sich aber allmählich dunkelbraun, infolge Abspaltung von Fluſssäure und Alkalifluorid, die in Lösung gehen. Die braune Färbung erfolgt etwas rascher bei Zugabe von Natronlauge und sofort bei Zugabe von verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure. Erwärmen mit Wasser oder verdünnten Säuren veranlaſst schon von 40° ab Sauerstoffentwickelung; Salzsäure löst sofort zu Wismuttrichlorid unter stürmischer Chlorentwickelung. Jod mit einem Überschuſs der gelben Substanz fein zerrieben und mit verdünnter Schwefelsäure stehen gelassen, wird zu Jodsäure oxydiert; Mangansalzlösung bildet bei Zusatz von Salpetersäure sofort Übermangansäure.

Wurde die Menge des Alkalifluorids vor dem Eindampfen so bemessen, daſs auf 1 Mol. Wismutpentoxyd etwa 3 Mol. Alkalifluorid kommen, so hinterblieb an Stelle der gelben Substanz farbloses schön krystallisierendes Salz.

Das Alkalifluorid wird der erst analysierten Lösung am besten vor dem Eindampfen in Form des sauren Salzes zugesetzt, die Lösung dann bis auf einige Kubikzentimeter eingeengt, von dem inzwischen ausgeschiedenen Trifluorid abgegossen und dann im Eisschrank zur Krystallisation beiseite gestellt. Schon nach einigen Stunden konnten die groſsen farblosen Krystalle von anscheinend monoklinem Habitus mittels eines Platinspatels aus der Mutterlauge herausgehoben und durch rasches Hin- und Herschieben auf Filtrierpapier mit einem

Platinspatel getrocknet und abgepreſst werden; wurden sie einfach auf das Filtrierpapier gebracht und abgepreſst, so erfolgte eine fast explosionsartige Zersetzung zu Wismuttrifluorid, Alkalifluorid und Sauerstoff unter vorübergehender Gelbfärbung, d. h. unter Bildung offenbar desjenigen Produktes, das dem obengenannten Oxyfluorid seine gelbe Farbe verleiht. Die Analyse des neuen Salzes bereitete einige Schwierigkeiten, da es sich nicht frei von Wismuttrifluorid erhalten lieſs; sie führte zu folgenden Daten. Ein besonders schönes Präparat ergab in:

0.7352 g Substanz: 17.85 ccm O_2 (korr.) = 3.47 % O; 0.4213 g Bi_2S_3 = 46.5 % Bi; 0.4049 g K_2SO_4 = 25.0 % K; 0.1377 g Subst.; 0.0498 SiF_4 = 26.33 % F; Sa. 101.3 %. Es berechnete sich hieraus die Zusammensetzung des Salzes zu $BiOF_3.3KF$ mit eventuell 1.2 % HF und 1.5 % BiF_3.[1]

[Berechnet für $BiOF_3.3KF$: O = 3.5 %; Bi = 45.7 %; K = 25.8 % F = 25.0 %.]

Ein anderes Präparat, das wie fast alle unsere Präparate durch BiF_3 sichtlich verunreinigt war, ergab in:

1.2293 g Substanz: 27.5 ccm O_2 (korr.) = 3.17 % O; 0.7290 g Bi_2S_3 = 47.8 % Bi.

1.1472 g Subst.: 0.5742 g K_2SO_4 = 22.5 % K; 0.6196 g Subst. 0.2226 g SiF_4 = 26.2 % F; Sa. 99.7 %.

Die Zusammensetzung dieses Präparates berechnete sich zu $BiOF_3.3KF$ mit 9.9 % BiF_3 und 2.2 % HF.

Das neue Salz ist also ein Wismutoxytrifluorid-Kaliumfluorid der Formel $BiOF_3.KF$.

Wie das Kaliumfluorid, so gibt auch das Natriumfluorid ein Doppelsalz; dasselbe krystallisiert aber schlechter und läſst sich daher von dem mit ausgeschiedenen Wismuttrifluorid noch weniger leicht trennen.

Das Wismutoxyfluorid-Kaliumfluorid färbt sich an feuchter Luft rasch gelb, seine Reaktionen sind schon oben als die seiner Lösung beschrieben worden.

Das Wismutpentoxyd.

Verdünnt man eine möglichst wenig freie Fluſssäure enthaltende Wismutoxyfluoridlösung mit viel reinem Wasser, so entsteht eine

[1] Bei Beurteilung der gefundenen Werte muſs in Betracht gezogen werden, daſs die Fluorbestimmung nicht mit derselben Substanzmenge ausgeführt werden konnte, welche für die übrigen Bestimmungen verwendet worden war.

erst gelbe, dann tiefrotbraun werdende, offenbar kolloidale Lösung; aus der sich allmählich (sofort auf Zusatz von Salpetersäure, Schwefelsäure, Natronlauge usw.) ein rotbraunes, einige Prozente Alkalifluorid haltendes Wismutpentoxyd, gemischt mit Wismuttrifluorid und -trioxyd, absetzt. Dessen Gehalt an fünfwertigem Wismut erreicht kaum mehr denn ca. 70%. Der Verlust an Wismutpentoxyd ist erklärlich, da in den nötigen grofsen Wassermengen Spuren oxydabler Substanz kaum zu vermeiden sind, und da das Absitzenlassen und Abfiltrieren des Niederschlages verhältnismäfsig lange dauert; auch ist es nicht ausgeschlossen, dafs die starke Verdünnung der Wismutoxyfluoridlösung eine beschleunigte Zersetzung dieser zur Folge hat, ehe die Ausscheidung des Pentoxyds erfolgt.

Ein nur noch 1—2% Alkalifluorid enthaltendes, aber sonst wenig besseres Pentoxyd wird erhalten, wenn man eine kalte, möglichst konzentrierte, aber an freier Flufssäure arme Lösung von Wismutoxyfluorid-Kaliumfluorid mit kalter, verdünnter, etwa 15% iger Salpetersäure versetzt und das sich alsbald ausscheidende Oxyd so rasch als möglich abfiltriert. In derartig dargestellten Produkten betrug der Gehalt an fünfwertigem Wismut bis zu 76%.

Das reinste Pentoxydpräparat wurde aus dem nachstehend beschriebenen Alkalibismutat durch nicht allzulanges Auswaschen desselben mit reinster, eiskalter ca. 15% iger Salpetersäure und reinem Wasser bis zu neutraler Reaktion dargestellt. Der rotbraune Pentoxydschlamm wurde jedoch nicht abfiltriert, sondern allein durch Dekantation gewaschen und als solcher so rasch als möglich zur Analyse gebracht. Er ergab einen Gehalt von 93.2% Bi^{v} und enthielt nur noch Spuren Alkali.

8.1 ccm Thiosulfat $^1/_{10}$ n. = 0.1670 g Bi^{v}, 0.2230 g Bi_2S_3 = 0.1813 g Gesamtwismut.

Nach dem Trocknen bei 100° war sein Gehalt an Bi^{v} auf 51.5% gesunken; er blieb auch bei erneutem Erhitzen auf 100° (während $^1/_2$ Stunde) innerhalb 1% konstant.

Der Grund für die grofsen Verluste an Pentoxyd in Gegenwart von Säuren ist offenbar in einer Beschleunigung des Pentoxydzerfalls durch die H-Ionen zu suchen. Das feuchte Wismutpentoxyd ist dunkelbraun, dem Bleidioxydhydrat in der Färbung fast gleich; es löst sich nicht in verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure, selbst nicht in 65%-iger Salpetersäure, erwärmt sich aber allmählich mit derselben und bildet dann unter Sauerstoffentwickelung Wismutrinitrat. In konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure löst es sich

schon bei 0°, und zwar in ersterer unter gleichzeitiger Entwickelung von Sauerstoff, in letzterer ohne eine solche, ihres Gehaltes an Stickoxyden wegen. In verdünnter Flufssäure ist es gleichfalls nur wenig löslich, leicht aber in 60- und mehrprozentiger Säure. Die Lösung gibt die schon oben beschriebenen Reaktionen. Sie entsprachen fast vollkommen, selbst ihrem äufseren Verlauf nach denen des Bleioxyds.

Leichter als die Bereitung eines praktisch reinen Wismutpentoxyds ist diejenige eines fast reinen Natriumbismutats.

Zu dessen Darstellung verfährt man am besten wie folgt: ca. 30 g alkalihaltiger „Rohpaste“ werden durch Anrühren mit kalter verdünnter 15 %iger Salpetersäure und wiederholtes Dekantieren mit Salpetersäure und Wasser von Kaliumhydroxyd befreit, auf ein Koliertuch gebracht und abgeprefst. Das so dargestellte Pentoxyd wird in ca. 25 ccm kalte 60 %-ige Flufssäure eingetragen und mit dieser etwas erwärmt, bis der Rückstand fast weifs geworden ist; die Lösung wird nun auf 0° rasch abgekühlt und durch Eintropfen in eiskalte reine $^1/_1$ n. Natronlauge (aus Natrium bereitet) gefällt; der gelbe Niederschlag wird nach dem Absetzen auf einen von aufsen gekühlten Goochtiegel abfiltriert, mit kaltem Wasser ein- bis zweimal gewaschen und durch Aufstreichen auf Ton von der noch anhaftenden Mutterlauge möglichst befreit. Das so dargestellte Bismutat enthält 95—98 % seines Wismuts in fünfwertiger Form und aufserdem noch etwa 1 Mol. Alkalihydroxyd. Arbeitet man in stärkerer Lauge, so erhält man ein Alkali reicheres, hellgelbes Präparat, wäscht man stärker aus, so verliert es Alkali und färbt sich dunkler, wie aus nachstehenden analytischen Daten des Näheren hervorgeht:

I. Aus $^1/_1$ n. Natronlauge, einmal gewaschen und auf Ton gestrichen:

0.2103 g Bi_2S_3 = 0.1706 g Gesamt-Bi; 15.55 ccm n./10 Thiosulfatlösung = 0.1621 g Bi^v; 0.0661 g Na_2SO_4 = 0.0214 g Na.

Hieraus folgt: Bi^v = 95.02 % vom Gesamt-Wismut:

$$Bi : NaOH = 1 : 1.13.$$

II. Dasselbe zweimal gewaschen (dunkelgelb):

0.2162 g Bi_2S_3 = 0.1757 g Gesamt-Bi; 16.50 ccm n./10 Thiosulfatlösung = 0.1720 g Bi^v; 0.0589 g Na_2SO_4 = 0.0191 g Na.

Hieraus folgt: Bi^v = 97,91 % vom Gesamt-Wismut:

$$Bi : NaOH = 1 : 0.98.$$

III. Dasselbe bis zu neutraler Reaktion der überstehenden Lösung dekantiert (hellbraun):

0.2014 g Bi_2S_3 = 0.1638 g Gesamt-Bi; 15.52 ccm n./10 Thiosulfatlösung = 0.1618 g Bi^V; 0.0581 g Na_2SO_4 = 0.0188 g Na.

Hieraus folgt: Bi^V = 98.8 % vom Gesamt-Wismut:

$$Bi : NaOH = 1 : 0.64.$$

Ebenso wie das Natriumbismutat läfst sich auch ein Kaliumbismutat bereiten.

Das Wismutpentoxyd ist in den Alkalibismutaten mit 1 und mehr Mol. Alkali weit beständiger, als in freier Form; es kann mit Alkalilaugen selbst gekocht werden, ohne wesentlich Sauerstoff zu verlieren und gibt in trockenem Zustand seinen Sauerstoff erst beim Erhitzen auf Rotglut vollständig ab.

Zersetzt man frisch bereitete Alkalibismutatpaste mit eiskalter 15 %iger Salpetersäure, entfernt die Alkalinitratsalpetersäurelösung von dem ausgeschiedenen braunen Pentoxyd durch Dekantieren und Auswaschen und gibt zu dem braunen Rückstand erneut 15 %ige Natronlauge, so verwandelt sich das braune Pentoxyd langsam, rascher beim Erwärmen oder in stärkerer Lauge, wieder zurück in das gelbe Bismutat.

Dieser jederzeit leicht anzustellende Versuch beweist eindeutig den schwachsauren Charakter des Wismutpentoxyds und widerlegt den von Gutbier und Günz gegen die Existenz eines Bismutats und den sauren Charakter des Pentoxyds erhobenen Einwand, dafs Wismutpentoxyd sich überhaupt nicht in Bismutat zurückverwandeln lasse.

Im übrigen sind die Reaktionen der Bismutate natürlich identisch mit denen des Pentoxyds selbst.

Danzig, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der kgl. technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Dezember 1907.

Über ein Sulfat des dreiwertigen Urans.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und HEINRICH LOEBEL.[1]

Mit 1 Figur im Text.

PÉLIGOT[2] erhielt durch Behandlung von Urantetrachlorid im Wasserstoffstrome das Urantrichlorid als eine dunkelbraune schwer flüchtige Substanz. Sie gibt mit Wasser purpurrote sehr unbeständige Lösungen, die sehr schnell unter Wasserstoffentwickelung und Abscheidung eines rotbraunen Pulvers infolge der Rückbildung von Tetrachlorid sich grün färben.

CL. ZIMMERMANN[3] stellte später, dem Vorbilde GUYARDS[4] folgend, durch Reduktion stark salzsaurer Uranlösungen durch metallisches Zink purpurrot gefärbte Lösungen dar, in denen er analytisch die Existenz dreiwertigen Urans nachwies. Er zeigte, dafs diese Reduktion nur bei halogenwasserstoffsauren Lösungen sich vollzieht, in schwefelsauren Lösungen dagegen beim vierwertigen Uran stehen bleibt und dafs Verbindungen eines zweiwertigen Urans auf diesem Wege nicht entstehen.

ALIBEGOFF[5] erhielt dann auf analogem Wege wie PÉLIGOT aus Urantetrabromid das Urantribromid in dunkelbraunen Nadeln und hieraus durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff das Sulfid des dreiwertigen Urans U_2S_3 als schwarzes amorphes Pulver. Durch Reduktion dieser letzteren Verbindung im Wasserstoffstrome will er alsdann das Sulfid US dargestellt haben, das als einzige Verbindung eines zweiwertigen Urans besonderes Interesse verdienen

---

[1] H. LOEBEL, Inaug.-Dissertat., Berlin 1907, S. 21—40.

[2] *Lieb. Ann.* **43** (1842), 266; *Ann. chim. phys.* [3] 5, 20.

[3] *Lieb. Ann.* **213** (1882), 300.

[4] *Bull. soc. chim.* 1, 94.

[5] *Lieb. Ann.* **233** (1886), 120.

würde; doch scheinen die Angaben über diese Verbindung für die Existenz derselben nicht definitiv beweisend zu sein.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Halogenverbindungen des Urans wurde versucht das Trichlorid nach PÉLIGOTS Angaben darzustellen. Es zeigte sich hierbei, dafs zum Gelingen dieses Versuches die absolute Reinheit des Wasserstoffs, vor allem die Abwesenheit jeder Spur von Sauerstoff, eine unerläfsliche Bedingung ist. Ganz reines Urantetrachlorid wurde in einem Verbrennungsrohre im Wasserstoffstrome erhitzt. Der Wasserstoff wurde aus chemisch reinstem Stangenzink und ausgekochter Schwefelsäure entwickelt, dann durch ein System von Waschflaschen mit Pyrogallollösung und mit Schwefelsäure gefüllt, ferner durch eine mit Kupferdraht beschickte und zum Glühen erhitzte Röhre und endlich über Phosphorpentoxyd geleitet.

Das erhaltene Urantrichlorid bestand aus dunkelroten, glänzenden sehr hygroskopischen Nadeln, gab mit Wasser die von PÉLIGOT beschriebene rote Lösung, die sich sofort unter Entwickelung von Wasserstoff grün färbte, mit konzentrierter Salzsäure jedoch eine wesentlich haltbarere, ebenfalls purpurrot gefärbte Lösung.

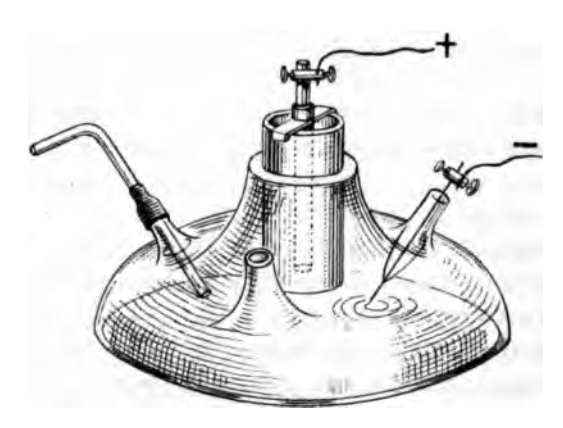
UCl_3.

	Berechnet:	Erhalten:
U	69.25	69.18 %
Cl	30.75	30.76

Zu Versuchen vom Trichlorid aus durch Umsetzung zu anderen Verbindungen des dreiwertigen Urans zu gelangen, war die unbeständige wässerige Lösung nicht anwendbar und es wurde deswegen versucht die beständigere stark salzsaure Lösung direkt durch elektrolytische Reduktion zu gewinnen. Nach mannigfachen Versuchen erwies sich die folgende Apparatenanordnung für diese Zwecke als brauchbar.

Ein Glasgefäfs, dessen Form aus nachstehender Zeichnung ersichtlich ist, hat einen möglichst flachen Boden von ca. 10 cm Durchmesser, eine maximale Höhe von ca. 7 cm und am oberen Teile einen Tubus von 3 cm Durchmesser, sowie drei Tuben von $^1/_2$—$^3/_4$ cm Durchmesser. In den weiten Tubus wird eine poröse Tonzelle, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, eingesetzt, durch den einen engen Tubus wird ein dünnes Gaseinleitungsrohr, durch den zweiten ein im Glasrohr eingeschmolzener Platindraht, dessen

Spitze 1—2 mm hervorragt, eingeführt; der dritte Tubus ist für die entweichenden Gase bestimmt. Der Boden des Gefäfses wird mit einer als Kathode dienenden dünnen Quecksilberschicht, in die der Platindraht eintaucht, bedeckt; in der Anodenzelle befindet sich ein Kohlenpol. Der Apparat wird gefüllt mit einer ungefähr 15 $^0/_0$ igen Lösung von UO_3 in Salzsäure vom spez. Gew. 1.12; die Anodenzelle wird mit reiner Salzsäure und demselben spez. Gew.



beschickt. Elektrolysiert wird mit einem Starkstrom von 110 Volt, der durch Glühlampenwiderstände reguliert wird. Angewendet werden zu Beginn der Elektrolyse 1.5—2 Ampère; während der Elektrolyse wird Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet.

Die gelbe Uranlösung färbt sich alsbald grün und nimmt dann nach einiger Zeit eine schmutzig braungrüne Färbung an. Wird nunmehr die Lösung nicht gekühlt, so tritt eine lebhafte Wasserstoffentwickelung an der Kathode auf; wird jedoch mit Eiswasser gekühlt, und die Stromstärke auf ca. 0.75—1 Ampère reduziert, so vertieft sich die bräunliche Farbe immermehr, und man setzt die Reduktion so lange fort, bis eine Probe des Elektrolyten bei Zusatz von Salzsäure 1.19 die purpurrote Färbung der Trichloridlösung zeigt.

Diese Elektroreduktion dauert unter den angegebenen Verhältnissen, falls man frische Uranlösungen anwendet, ca. 2—3 Stunden. Nimmt man aber zu dem Versuche Lösungen, die in dem Apparate bereits reduziert waren und sich an der Luft wieder oxydiert hatten, so dauert die Reduktion viel länger oder bleibt mitunter überhaupt beim vierwertigen Uran stehen. Zahlreiche Modifikationen der Versuche führten zu dem Ergebnisse, dafs dieses Verhalten durch sehr geringe Mengen von Quecksilber-

ionen verursacht wird, die aus der Kathode beim Stehen des Elektrolyten an der Luft in die Lösung gehen, und die Reduktion negativ katalytisch beeinflussen. Befreit man den Elektrolyten durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber, so tritt die Reduktion wieder in der oben angegebenen Zeit ein.[1] Dieser Vorgang wird noch eingehender verfolgt. Auch metallisches Platin wirkt auf die Reduktion zu Urantrichlorid als negativer Katalysator, indem es nach der Bildung von Tetrachlorid die Wasserstoffentwickelung beschleunigt. Es mufs deswegen die Platinspitze des Kathodendrahtes vollständig in Quecksilber eintauchen. Ähnliche Beobachtungen machte CHILESOTTI[2] bei der Elektroreduktion von Molybdänlösungen.

Trotzdem die erhaltenen stark salzsauren Lösungen des Urantrichlorids relativ beständig sind, gelingt es doch in den meisten Fällen nicht durch Umsetzungen andere Verbindungen des dreiwertigen Urans zu erhalten; fast stets tritt sofortige Oxydation zu vierwertigem Uran ein. Bei Zusatz von Wasser, sowie von organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Äther oder Alkohol zu der Lösung entwickelt sich sehr stark Wasserstoff unter Grünfärbung der Flüssigkeit. Phosphorsäure und Oxalsäure fällen ebenfalls unter Wasserstoffentwickelung Salze des vierwertigen Urans aus. Ammoniak fällt zuerst ein braunes Hydroxyd, wahrscheinlich $U(OH)_3$, das sich jedoch sofort grün färbt. Nur durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zu der Chloridlösung kann man ein etwas beständigeres schön krystallisiertes Sulfat darstellen, dessen analytische Untersuchung wenigstens den sicheren Nachweis brachte, dafs ein Sulfat des dreiwertigen Urans vorlag.

Zu einer mit Eis gut gekühlten Urantrichloridlösung setzt man in einem langen schmalen Reagensrohr — am besten verwendet man hierzu lange Einschlufsröhren — eisgekühlte konzentrierte Schwefelsäure, die mit ungefähr dem viertel Volumen verdünnter Schwefelsäure gemengt ist. Sofort scheidet sich unter starker Anwärmung und Chlorwasserstoffentwickelung ein reichlicher aus tiefbraunen, in der Durchsicht roten, Krystallblättchen bestehender Niederschlag aus, während die überstehende Flüssigkeit durch vierwertiges Uran grün gefärbt ist. Die Krystallmasse hält sich unter

[1] Das Quecksilber der Kathode mufs, um lösliche Quecksilbersalze zu entfernen, vor jedem neuen Versuche aus diesem Grunde durch Waschen gereinigt werden.

[2] *Z. f. Elektrochem.* 12, 146. 174. 197.

der Lauge bei möglichstem Luftabschlufs einige Stunden unverändert, oxydiert sich aber, getrocknet, sehr schnell und geht dabei in das grüne Sulfat des vierwertigen Urans über; sie wurde im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrome über Asbest abgesaugt. Zum Auswaschen des Niederschlages waren fast alle Lösungsmittel unanwendbar, da sie sofortige Oxydation verursachten; nur mit ganz wasserfreiem, wiederholt ausgefrorenem Eisessig konnte etwas nachgewaschen werden, bis die Substanz annähernd salzsäurefrei war. Da ein Trocknen der Analysensubstanzen unmöglich war, so wurden in verschiedenen Proben der feuchten Krystalle einmal Verhältnisbestimmungen des Urangehaltes zu der zur Oxydation bis zum sechswertigen Uran notwendigen Sauerstoffmenge, dann des Uran- zum Schwefelsäuregehalte ausgeführt. Dieselben hatten die folgenden Ergebnisse:

Probe I verbrauchte zur Oxydation 2.74 % O, enthielt 26.58 % U.
Verhältnis O : U = 0.17 : 0.11 = **3.0 : 2**. 3.07 : 2

Probe II verbrauchte zur Oxydation 2.03 % O, enthielt 20.31 % U.
Verhältnis O : U = 0.13 : 0.09 = **2.9 : 2**. 2.85 : 2

Probe III verbrauchte zur Oxydation 0.90 % O, enthielt 11.09 % U.
Verhältnis O : U = 0.06 : 0.04 = **3 : 2**. 2.42 : 2

Probe IV verbrauchte zur Oxydation 1.47 % O, enthielt 18.44 % U.
Verhältnis O : U = 0.09 : 0.07 = **2.6 : 2**. 2.36 : 2

Aus diesen Werten ergibt sich mit Sicherheit, dafs eine Verbindung des dreiwertigen Urans vorliegt. Zur Ausführung der Bestimmungen wurden feuchte Proben der Substanz genommen, die nicht erst ausgewaschen waren, weil dabei eine teilweise Oxydation nicht zu vermeiden war. Zur Uranbestimmung wurde, wie üblich, mit Schwefelammon und Ammoniak gefällt und dann U_3O_8 zur Wägung gebracht. Zur Bestimmung des Oxydationsgrades wurde die abgewogene Menge in schwach schwefelsaure Permanganatlösung, der Mangansulfatlösung zugesetzt war, eingetragen und dann der Überschufs des Permanganats mit Oxalsäure zurücktitriert.

Die Proben, die zur Schwefelsäurebestimmung verwendet wurden, waren nach Möglichkeit mit Eisessig ausgewaschen, um die anhaftende Schwefelsäure zu entfernen und dann noch möglichst trocken gesaugt, da nach Entfernung der überschüssigen Säure eine geringe Oxydation der Substanz das Verhältnis von Uran zu Schwefelsäure nicht verändern konnte.

Probe I enthielt auf 45.72 % U 36.32 % SO_4.
Verhältnis $U : SO_4 = 0.19 : 0.38 = 1 : 2$.
Probe II enthielt auf 46.91 % U 39.77 % SO_4.
Verhältnis $U : SO_4 = 0.20 : 0.41 = 1 : 2$.
Probe III enthielt auf 40.75 % U 32.19 % SO_4.
Verhältnis $U : SO_4 = 0.17 : 0.34 = 1 : 2$.

Aus diesen Bestimmungen würde zu folgern sein, dafs ein saures Sulfat der Zusammensetzung

$$U(SO_4)_2H$$

vorliegt. Die Bildung eines sauren Sulfats unter den gewählten Versuchsbedingungen ist verständlich, zumal saure Sulfate analoger Zusammensetzung auch bei anderen dreiwertigen Elementen bekannt sind.[1] Jedoch ist es hier nicht ausgeschlossen, dafs den analysierten Substanzproben mechanisch Schwefelsäure noch anhaftete und, wenn es auch unwahrscheinlich ist, dafs die Menge derselben sehr beträchtlich war, so kann doch die obige Formel nicht als absolut gesichert angesehen werden. Alle Versuche zur definitiven Feststellung dieser Formel Doppelsalze darzustellen, waren wegen der leichten Oxydierbarkeit des Salzes ganz ergebnislos. In Wasser ging das dreiwertige Uran unter starker Wasserstoffentwickelung sofort in vierwertiges über, beim Kochen der grünen Lösung schied sich ein amorphes basisches Sulfat ab.

[1] Z. B. $Al(SO_4)_2H.{}^1/_2H_2O$. E. Band, *Compt. rend.* **137** (1903), 492.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 6. Januar 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1908.

Über Chromate.

Anmerkung zu einer Arbeit S. H. C. Briggs.

Von

N. Parravano und A. Pasta.

In dieser Zeitschrift Bd. 56, S. 246 ist eine Arbeit „Ü Chromate“ von H. S. C. Briggs erschienen, in welcher der V fasser folgende Verbindungen:

$$CuCr_2O_7.4Py$$
$$NiCr_2O_7.4Py$$
$$CoCr_2O_7.4Py$$
$$CdCr_2O_7.4Py$$
$$ZnCr_2O_7.4Py$$
$$MnCr_2O_7.4Py$$

als von ihm zuerst bereitet, beschrieben hat.

Wir wollen darauf aufmerksam machen, daſs diese Verbindun wie auch andere mit Anilin und Äthylendiammin, in einer a führlichen Arbeit "Sopra alcuni bicromati di metalli bivalenti le basi organiche“ in der Gazzetta Chimica Italiana 37 II (19 252 veröffentlicht und in dem Chem. Centrbl. 1907 II, 1922 r riert, schon von uns beschrieben worden sind.

Unsere Arbeit war auch vorher in der Sitzung des 10. M 1907 der Società Chimica di Roma mitgeteilt und in der Chemi Zeitung S. 489 ausführlich referiert worden.

Herr Briggs hätte daher die Pflicht gehabt unsere Arbeit seiner Veröffentlichung wenigstens zu zitieren.

Roma, Istituto chimico della R. Università.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Januar 1908.

Phosphide des Mangans.

Von

S. ŻEMCŻUŻNY und N. EFREMOW.[1]

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Die Metallverbindungen des Phosphors sind insofern interessant, als man an ihnen den Übergang von den eigentlichen Metalllegierungen zu den Stickstoff-, Schwefelmetallen und zu den rein salzartigen Verbindungen verfolgen kann.

Die Metallphosphide lenkten die Aufmerksamkeit einer ganzen Reihe von Forschern schon am Anfang des XIX. Jahrhunderts auf sich. Dieser Frage wurde eine Reihe von Arbeiten von PELLETIER, BERTIER, ROSE, SCHRÖTTER, TROOST, HAUTEFEUILLE, WÖHLER und STRUVE, und in der letzten Zeit von GRANGER, HEYN und BAUER gewidmet.

Aus den zahlreichen in der Literatur vorhandenen Angaben wollen wir nur diejenigen anführen, welche sich unmittelbar mit der uns interessierenden Frage der Phosphide des Mangans befassen.

SCHRÖTTER[2] erhielt beim Erhitzen von metallischem Mangan in Phosphordämpfen eine Verbindung von der Zusammensetzung Mn_6P_2. WÖHLER und MERKEL[3] erhielten beim Glühen von Mangansuperoxyd mit Knochenasche und Kohlenpulver ein Produkt, nach dessen Untersuchung sie auf die Existenz einer Verbindung Mn_3P_2 schlossen. Bei der Reduktion des Pyrophosphats des Mangans mittels Kohle erhielt STRUVE[4] einen Regulus, der nach seiner Meinung ein Gemisch der Verbindungen Mn_8P_2 und Mn_4P_2 dar-

[1] Ins Deutsche übertragen von J. PINSKER-Berlin. Erschienen in den *Ber. d. St. Petersburger Polytech. Institut* 7 (1907), 50.

[2] SCHRÖTTER, *J. B.* **1849**, 246.

[3] WÖHLER u. MERKEL, *J. B.* **1853**, 359.

[4] STRUVE, *J. B.* **1860**, 78.

stellt. Schliefslich stellte GRANGER,[1] indem er Chlormangan in Phosphordämpfen in einem Porzellanrohr erhitzte, durch welches Wasserstoff geleitet wurde, eine Phosphorverbindung in nadelförmigen Krystallen dar, die der Zusammensetzung Mn_3P_2 sehr nahe kommt. Angesichts dieser so widersprechenden Angaben war es von Interesse, die Frage über die Phosphide des Mangans mit Hilfe der modernen Untersuchungsmethoden zu erforschen, namentlich mittels des Studiums des Schmelzdiagramms und der Struktur der Mangan-Phosphorlegierungen.

Zur Herstellung der Phosphorverbindungen wählten wir das Verfahren, geschmolzenes Mangan mit Phosphor zu sättigen.

Als Ausgangsmaterial diente das nach dem GOLDSCHMIDTschen Verfahren durch Reduktion von Manganoxyd mit metallischem Aluminium dargestellte metallische Mangan.

Der Schmelzprozefs wurde in den sogenannten Kryptolöfen ausgeführt. In den Ofen wurde ein MORGANscher Sandtiegel gestellt, in welchem vorher eine gewisse Menge Chlorbarium geschmolzen war; in die geschmolzene Masse wurden Stückchen metallischen Mangans eingetragen. Nach Beendigung der Schmelzoperation wurden in die etwas überhitzte Metallmasse einige an einem Ende geschlossenen Röhren aus Asbestpappe eingetaucht, die mit rotem Phosphor gefüllt waren.

Die Phosphordämpfe werden beim Passieren durch die geschmolzene Metallmasse zum Teil absorbiert, zum Teil aber gelangen sie nach aufsen und entzünden sich an der Oberfläche der schützenden Schicht des Chlorbariums. Unter solchen Bedingungen pflanzt sich die Verbrennung nach innen nicht fort, und das Metall sättigt sich immer mehr und mehr mit Phosphor. Indem wir nach und nach eine Röhre nach der anderen einführten, gelang es uns, Präparate mit etwa 33.2 Gewichtsprozenten P zu erhalten.

Die erhaltenen Präparate dienten zur Herstellung von Legierungen mit einem geringeren Phosphorgehalt, indem sie dem unter einer Chlorbariumschicht geschmolzenen Mangan in entsprechender Menge zugesetzt wurden. Der Abbrand bei dieser Operation ist gering; in den Gebieten, wo die Legierungen an Phosphor nicht besonders reich sind, verläuft die Schmelze fast quantitativ, in den Gebieten der phosphorreichen Legierungen aber treten merkliche

---

[1] Contribution à l'étude des phosphures métalliques 1898, p. 34—42 *Compt. rend.* **124**, (1897).

Abbrände, die jedoch 0.5—1 % des Gesamtgewichtes der Reguli nicht übersteigen, auf.

Die erhaltenen Proben wurden der Analyse unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde aus der flüssigen Schmelze mit Hilfe eines kleinen Porzellantiegels eine Probe entnommen. Der auf diese Weise erhaltene Regulus wurde von dem anhängenden Chlorbarium gereinigt und zerkleinert. Eine abgewogene Menge wurde mit Soda und Salpeter und zum Teil mit Natriumsuperoxyd gemischt, in einem kleinen Porzellantiegel vorsichtig, um Verpuffung zu vermeiden, bis zum Schmelzen erhitzt. Die erhaltene Schmelze wurde mit schwach salzsaurem Wasser ausgelaugt und zur Abscheidung der Kieselsäure bis zur Trocknis eingedampft. Die abfiltrierte Lösung wurde mit Salpetersäure zum Verjagen der Salzsäure eingedampft, der Phosphor mit Molybdänlösung gefällt, der gelbe Niederschlag in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und mit Magnesiamischung gefällt.

Anstatt die Legierung zu schmelzen, haben wir sie manchmal durch Behandlung mit Bromwasser und Salpetersäure direkt gelöst. Zu diesem Zwecke wurde die pulverisierte Masse in einem Erlenmeyerkolben gebracht, der mit einem Stopfen versehen war, in dessen Bohrung ein mit Glasperlen gefüllter Tropftrichter eingesetzt war. Aus dem Tropftrichter wurde Bromwasser tropfenweise in den Kolben eingeführt, dann wurde der Hahn einige Zeit geschlossen und der Tropftrichter erneut mit Salpetersäure und einigen Tropfen Brom beschickt.

Dieses Gemisch wurde tropfenweise in einen Kolben gegossen, der Kolben erwärmt, und nachdem alles in Lösung gegangen ist, wurde die Flüssigkeit eingedampft. Wir versuchten zuerst die Legierung in Salpetersäure ohne Bromzugabe zu lösen, mufsten es aber bald aufgeben. Löst man nämlich die Legierung in Salpetersäure, so findet eine Phosphorwasserstoffentwickelung statt, besonders wenn sie fein zerkleinert und zerrieben war. Diese Phosphorwasserstoffentwickelung wird zuweilen von starken Explosionen begleitet, besonders bei Legierungen, die etwa 8—11 Gewichtsprozente P enthalten.

Wendet man mehr oder minder gröbere Stücke an, so läfst sich zwar keine Phosphorwasserstoffentwicklung beobachten, aber der Lösungsprozefs geht sehr langsam vor sich, insbesondere bei phosphorreichen Legierungen.

Die Messung der Schmelztemperaturen der erhaltenen Legie-

rungen wurde mit Hilfe des Registrierpyrometers von Prof. KURNAKOW[1] ausgeführt.

Das Thermoelement bestand aus 2 Drähten, einem Platindraht und einem Platin-Rhodiumdraht; das eine Ende derselben wurde in einem besonders konstruierten Apparat[1] in den Dämpfen siedenden Wassers auf konstante Temperatur gehalten; das andere, in ein Porzellanrohr eingeschlossene Ende tauchte in die zu unternehmende Substanz ein. Das Gewicht der Legierung betrug ca. 100 g.

Der Schmelzprozefs wurde, wie schon erwähnt, in Sandtiegeln unter einer Schicht geschmolzenen Chlorbariums ausgeführt. Eine solche schützende Schicht ist sehr bequem zum Arbeiten bei hohen Temperaturen, da unter solchen Bedingungen die Legierungen gegen Oxydation gut geschützt sind, und die isolierenden Porzellanhüllen nicht angegriffen werden, so dafs die Operation mehrmals, ohne dafs das Thermoelement jedesmal von neuem repariert werden mufs, wiederholt werden kann.

Zu Beginn der Versuche wurde der Apparat jedesmal graduiert. Zu diesem Zwecke wurden auf das lichtempfindliche Papier des Apparates als Vergleichslinien die Abkühlungskurven des Nickels (1484°), des Kupfers (1084°) und des Antimons (631°) eingetragen. Nach dem Eintragen der Vergleichslinien wurden auf demselben Papier einige Abkühlungskurven von Legierungen verschiedener Zusammensetzung aufgenommen.

Die Empfindlichkeit des Apparates wurde so abgepafst, dafs 1 mm der Skala etwa 4—4.5° C entsprach.

Die Resultate der Messungen der Schmelztemperaturen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die graphische Darstellung dieser Resultate ist in Fig. 1 wiedergegeben, in der auf der Abszissenachse die Konzentrationen der Legierungen in Atomprozenten, auf der Ordinatenachse die entsprechenden Schmelztemperaturen aufgetragen sind.

Wie aus der Figur ersichtlich, besteht das Schmelzdiagramm aus 4 Zweigen *AB, BC, CD, DE;* dasselbe besitzt 2 Maxima und 2 eutektische Punkte.

Der erste Zweig des Diagramms beginnt mit der Schmelztemperatur des Mangans. Die Abkühlungskurve des unter einer Chlorbariumschicht geschmolzenen Mangans weist einen guten, fast horizontalen Haltepunkt bei der Temperatur 1266° C auf.

[1] KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **36** (1904), 841; *Ann. des Polyt. Inst.* 1 (1904), 183; *Z. anorg. Chem.* **42**, 184.

Die Zugabe von Phosphor erniedrigt die Schmelztemperatur des angans bedeutend. Die Atomdepression ist gleich 30—31.5° C auf 0 Atome Mangan berechnet. Den Wert der Atomdepression kann an benutzen, um die Schmelzwärme des Mangans annähernd zu stimmen, — annähernd deshalb, weil metallisches Mangan nicht solut rein ist.

Die Schmelzwärme läfst sich nach der VAN'T HOFFschen Formel rechnen:

$$K = 0.02 \frac{T^2}{A \cdot W}$$

K — die Atomdepression des Mangans;

T — seine absolute Schmelztemperatur 1533 (1260 + 273);

A — das Atomgewicht des Mangans;

W — die latente Schmelzwärme ist.

Daraus ergibt sich, dafs die Schmelzwärme des Mangans nahezu .5 cal. auf 1 g beträgt.

(S. Tabelle 1, S. 246.)

Die Abkühlungskurven der auf dem Zweige AB liegenden gierungen haben zwei Haltepunkte: Der erste, bei veränderlicher mperatur, in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt, entspricht der ystallisation des Mangans aus der Schmelze, der zweite Halte-nkt, der eutektische, liegt bei konstanter Temperatur 964°. eser letztere Haltepunkt tritt sofort auf bei Hinzufügung von ativ kleinen Mengen Phosphor; so hat z. B. die Abkühlungs-rve der Legierung mit 1.7 Atomprozenten P einen ziemlich uernden Haltepunkt von 35 Sekunden bei Anwendung von 100 g r Legierung. Ein derartiger Charakter der Abkühlungskurven ist auf das Fehlen fester Lösungen von der Seite des Mangans ı. Mit steigendem Phosphorgehalt nimmt die Temperatur der ısscheidung der ersten Mangankrystalle rasch ab und an dem tektischen Punkt bei einem Gehalt von 9.5 Atomprozenten P er-gt die Krystallisation bei 964°.

Demgemäfs sind an den diesem Zweige des Schmelzdiagramms tsprechenden Schliffen Mangankrystalle sichtbar, umgeben von tektikum; die Menge dieser Krystalle nimmt ab, je mehr man h der eutektischen Zusammensetzung nähert.

Figur 1 der Tafel XIV gibt ein Bild der Krystallisation der gierung, die 6.5 Atomprozente P enthält und nahe dem Eutek-

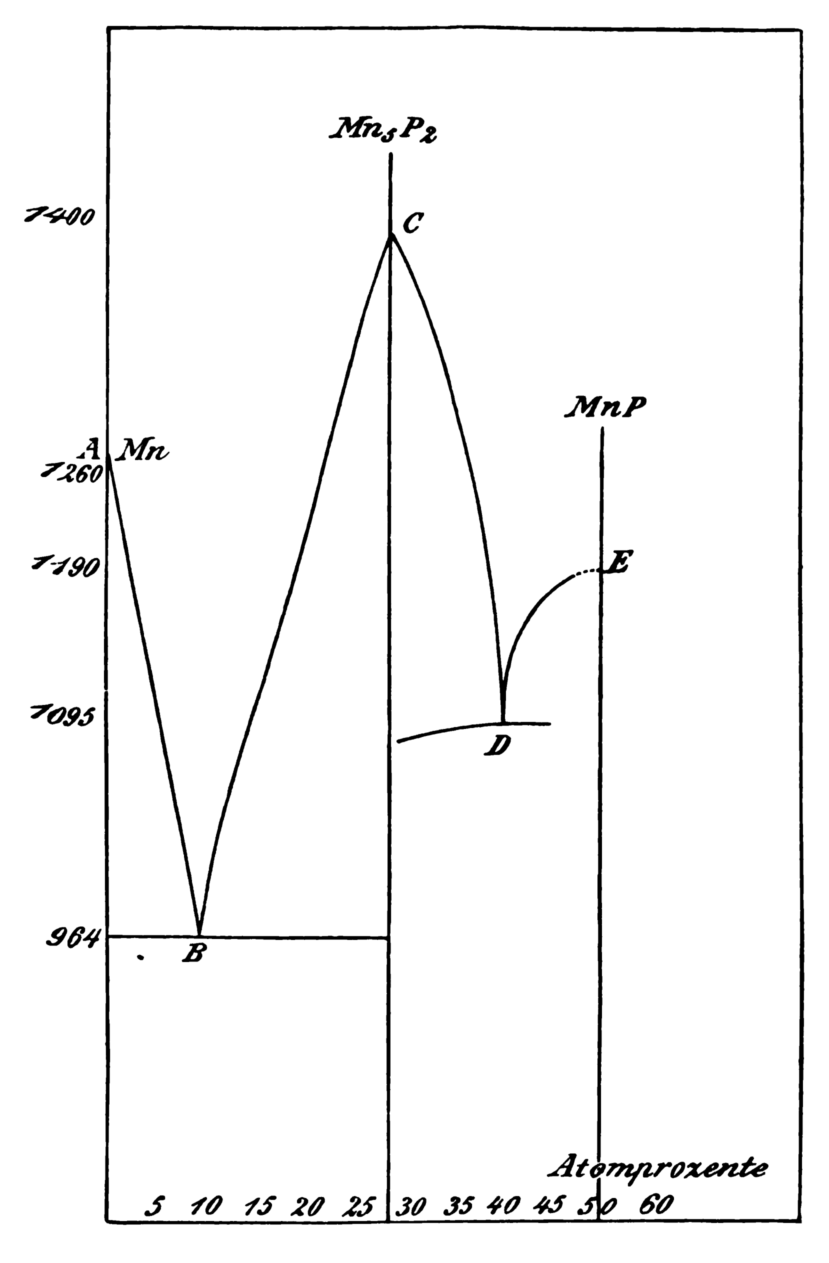
Tabelle 1.

Schmelztemperaturen der Mangan-Phosphorlegierungen.

Atomprozente Mn	Atomprozente P	Beginn der Krystallisation	Eutektischer Haltepunkt	Bemerkungen
100	0.00	1260	—	
98.3	1.70	1202	963	
95.9	4.10	1128	964	
93.48	6.52	1074	964	
92.25	7.75	1006	964	
90.93	9.07	992	964	
90.50	9.50	964	964	Eutektischer Pun
89.6	10.4	996	964	
89.14	10.86	1041	964	
87.00	13.00	1058	964	
85.95	14.05	1075	964	
83.4	16.6	1125	964	
81.9	18.1	1168	964	
78.32	21.68	1237	964	
78.1	21.90	1238	964	
75.7	24.30	1302	964	
75.44	24.56	1308	963	
73.52	26.48	1364	963	
72.4	27.6	1374	963	
71.43	28.57	1390		Dystektischer Pun
71.35	28.65	1388	—	
69.90	30.10	1370	1083	
69.20	30.80	1362	1083	
68.35	31.65	1350	1085	
66.6	33.4	1306	1089	
64.85	35.15	1286	1094	
63.68	36.32	1270	1095	
61.65	38.35	1202	1095	
61.10	38.90	1186	1095	
59.50	40.50	1095	1095	Eutektischer Punl
59.38	40.62	1122	1095	
58.45	41.55	1139	1095	
57.50	42.50	1159	1095	
56.58	43.42	1168	1095	
54.16	45.84	1178		
53.08	46.92	1180		
50	50			Dystektischer Pun

tikum liegt. Die Aufnahme ist von einem ungeätzten Schliff gemacht oder richtiger, von einem solchen, der mit Wasser bei nasser Polierung geätzt wurde.

Hier sind in der Masse der eutektischen Struktur dunkle



Manganausscheidungen in Form abgerundeter Körner ohne krystallographische Umrisse sichtbar; stellenweise sind diese Körner nach gewissen Richtungen orientiert und bilden mehr oder minder entwickelte dendritenartge Ausscheidungen.

Der zweite Zweig des Schmelzdiagramms beginnt bei dem eutektischen Punkte *B* und steigt aufwärts bis zu dem Punkte *C*, der der Verbindung Mn_5P_2 entspricht. Dieser Zweig ist durch die Krystallisation des Phosphides Mn_5P_2 charakterisiert, wobei die Abkühlungskurven, ebenso wie auf dem Zweige *AB*, je zwei Haltepunkte haben, von denen einer durch die Ausscheidung der Krystalle des Phosphides Mn_5P_2 bedingt ist; der zweite entspricht der Krystallisation des Eutektikums bei 964°. Wendet man die Konstruktion von Tammann[1] an, indem man auf die Abszissenachse die prozentische Zusammensetzung, auf die Ordinatenachse die Werte der eutektischen Haltepunkte, in Zeiten ausgedrückt aufträgt, so fällt das Maximum der Dauer auf die 9.5 Atomprozente P entsprechende Ordinate. Dies ist der eutektische Punkt des Systems $Mn + Mn_5P_2$, d. i. der Schnittpunkt der Löslichkeitskurven der Komponenten dieses Systems. Nach beiden Seiten von diesem Punkte *B* hin nimmt die Dauer des eutektischen Haltens ab und wird einerseits bei der der Krystallisation des Mangans entsprechenden Ordinate, andererseits bei 28.57 Atomprozenten P im Punkte *C* gleich Null.

Der Punkt *C* entspricht demnach dem Phosphid Mn_5P_2, das dem Nickelarsenid Ni_5As_2[2] analog ist. Die Schmelztemperatur dieser Verbindung liegt bei 1390°, um 130° höher als die des Mangans. Trotz der so hohen Temperatur, ist die Bindung zwischen Phosphor und Mangan so stark, dafs der Körper eine Überhitzung oberhalb dieser Temperatur fast ohne Zerfall aushält.

Wie schon bei der Besprechung der Abkühlungskurven erwähnt, bildet das Phosphid Mn_5P_2 keine festen Lösungen mit Mangan. Der eutektische Haltepunkt ist auf allen Abkühlungskurven der Legierungen sichtbar, die dem Zweige *BC* des Schmelzdiagramms entsprechen.

Im Zusammenhang hiermit lassen sich an den Schliffen krystallinische Ausscheidungen von Manganphosphid beobachten, umgeben vom eutektischen Gemische, dessen Menge mit der Annäherung an

---

[1] Tammann, *Z. anorg. Chem.* 45, 24.

[2] Żemczużny, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 39, 123. — Friedrich, Metallurgie 4 (1907), 200.

die Zusammensetzung, die dem Punkte *B* (9.5 Atomprozente P) entspricht, zunimmt. Schliff Nr. 2 gibt ein Bild der Krystallisation der Legierung, die 10.4 Atomprozente P enthält.

Diese Legierung enthält im Vergleich zum Eutektikum überschüssigen Phosphor und daher zeigen sich an dem Schliffe weiſse krystallinische Ausscheidungen des Phosphids in der Masse der charakteristischen eutektischen Struktur, die aus kleinen Mangankrystallen, vermischt mit solchen der Verbindung Mn_5P_2, gebildet ist. Der Schliff ist mit Salpetersäure geätzt, die auf die Verbindung fast gar nicht einwirkt, während die Mangankrystalle in dunkler Farbe geätzt werden. Auf Schliff Nr. 3, der der Zusammensetzung von 18.1 Atomprozenten P entspricht, sind dieselben Phosphidkrystalle sichtbar, deren Menge und Gröſse aber viel bedeutender ist, als im Schliffe Nr. 2. Mit steigendem Phosphorgehalt füllen die Phosphidkrystalle eine immer gröſser werdende Schliffoberfläche aus und in den Zwischenräumen läſst sich das Eutektikum beobachten. Die Gewinnung guter Schliffe von Legierungen, die in der Zusammensetzung Mn_5P_2 nahe benachbart sind, ist ziemlich schwierig, weil diese Legierungen mit Volumenänderung erstarren, wobei sich eine groſse Menge Hohlräume bilden. In einigen Fällen waren in den abgesetzten Muscheln prismatische Krystalle zu finden, aber gut ausgebildete, zur Messung geeignete Krystalle gelang uns nicht zu erhalten.

Eine weitere Vergröſserung des Phosphorgehaltes führt zum Übergang nach dem Zweige *DC* des Schmelzdiagramms. Der Charakter der Abkühlungskurven der diesem Zweige entsprechenden Legierungen weist hier auf das Fehlen fester Lösungen hin. Auf den Abkühlungskurven der Legierungen ist auſser dem ersten, der Krystallisation des Phosphids Mn_5P_2 entsprechenden Haltepunkte noch ein eutektischer Haltepunkt sichtbar. Dieser läſst sich für Legierungen, die ihrer Zusammensetzung nach einer Verbindung nahe kommen, bei Temperaturen beobachten, die unterhalb der Krystallisationstemperatur der Legierung liegt, die entweder genau dem Eutektikum entsprechen oder nahe demselben liegen. Der eutektische Punkt *D* entspricht der Zusammensetzung von 40.5 Atomprozenten P und liegt bei 1095°; bei Legierungen mit einem P-Gehalt von 30—31.65 Atomprozenten P tritt der eutektische Haltepunkt bei 1083—1085° auf; bei steigendem Phosphorgehalt nimmt die Erstarrungstemperatur des Eutektikums zu und bei einem Phosphorgehalt von etwa 36 Atomprozenten erreicht sie den

normalen Wert 1095°. Die Struktur der dem Zweige *CD* entsprechenden Legierungen weist auf die Ausscheidung von Krystallen des Phophids Mn_5P_2 in der eutektischen Masse hin; jedoch ist es ziemlich schwierig, gute Schliffe zu erhalten: sie alle sind mit kleinen, Muscheln ähnlichen Punkten besäet, infolgedessen ist das Eutektikum nicht besonders ausgeprägt, wovon man sich überzeugen kann bei Betrachtung des Schliffes der 38.3 Atomprozent P enthaltenden Legierung (Schliff Nr. 4). Der eutektische Punkt entspricht, wie schon erwähnt, einem Gehalt von 40.5 Atomprozent P. GRANGER[1] erhielt, wie oben erwähnt, nadelförmige Krystalle, denen er bei einer Zusammensetzung von 26.46 Gewichtsprozenten oder 38.97 Atomprozente P die Formel Mn_3P_2 zuerteilte. Aus dem Schmelzdiagramm ist ersichtlich, daſs die Zusammensetzung Mn_3P_2 nahezu dem Eutektikum entspricht; die von GRANGER erhaltene Substanz stellt offenbar Krystalle des Phosphids Mn_5P_2 im eutektischen Gemische dar.

Beim Überschreiten des Punktes *D* fängt der 4. Zweig *DE* des Schmelzdiagramms an. Das Studium der Abkühlungskurven der diesem Zweige entsprechenden Legierungen weist auf die Existenz fester Lösungen mit einer Grenzkonzentration von 44 Atomproz. P hin. Die Abkühlungskurven der Legierungen mit einem geringeren Phosphorgehalt weisen zwei Haltepunkte auf, deren einer der Ausscheidung von Krystallen der festen Lösung mit einer Grenzkonzentration, der zweite der Krystallisation des Eutektikums bei der Temperatur 1095° entspricht.

Die Struktur der Legierungen in diesem Bereiche des Schmelzdiagramms stimmen vollständig mit den eben gemachten Schluſsfolgerungen überein. Der Schliff einer Probe mit einem Phosphorgehalt von 46.92 Atomprozenten P gibt ein Bild von der Erstarrung einer festen Lösung; dagegen sind am Schliffe, der einer Legierung mit einem Phosphorgehalt von 41.4 Atomprozenten entspricht, Krystalle der festen Lösung im Eutektikum sichtbar.

Über die Zusammensetzung der Verbindung, die sich auf dem Zweige *DE* abscheidet, können wir auf Grund des Studiums des Schmelzdiagramms nur annähernd urteilen. Es ist uns nämlich nicht gelungen, Legierungen mit einem Phosphorgehalt von mehr als 47 Atomprozenten zu untersuchen, weil der Phosphor beim Überschreiten dieser Grenze sehr stark verbrennt. Offenbar ist die

[1] l. c.

bei dieser Grenze liegende Verbindung nicht so stabil wie das Phosphid Mn_5P_3, und bei Temperaturen, die oberhalb ihres Schmelzpunktes liegen, wird sie zum Teil dissoziiert; da aber zur Aufnahme der Abkühlungskurve stets eine Erhitzung oberhalb der Schmelztemperatur erforderlich ist, so ist es auch ziemlich schwierig, zu einer Verbindung von solcher Zusammensetzung zu gelangen.

Wenn diese Verbindung keine feste Lösungen mit Mangan bildete, so wäre es noch möglich, unter Benutzung der TAMMANNschen[1] Konstruktion den Moment des Verschwindens des Eutektikums genau zu bestimmen, und demnach auch die Zusammensetzung der sich beim Krystallisieren ausscheidenden Verbindung. Die Existenz der festen Lösungen macht diese Aufgabe unausführbar. Jedoch kann man nach Analogie mit den entsprechenden Metallderivaten des Antimons und Arsens (ZnSb,[2] CdSb,[3] NiSb,[4] NiAs,[5] CoSb[6]) obiger Verbindung die Formel MnP zusprechen, die dem Phosphorwasserstoff PH_3 entspräche, worin Mangan zwei Atome Wasserstoff ersetzt.

Die Legierungen des Mangans mit Phosphor besitzen magnetische Eigenschaften An und für sich ist Mangan unmagnetisch (wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur), ebenso auch seine Legierungen mit weniger als 10 Atomprozenten P. Beginnend von 10 Atomprozenten P an tritt zuerst die Magnetisierbarkeit in kleinem Maſse auf und nimmt mit steigenden Phosphorgehalt zu; die gröſste Ablenkung der Magnetnadel geben Legierungen mit einem Phosphorgehalt von 28—30 Atomprozent, was einer bestimmten Verbindung Mn_5P_2 entspricht (28.57 Atomprozenten P); weiterhin wird diese Wirkung merklich schwächer. Durch derartige Eigenschaften zeichnen sich auch die anderen Manganlegierungen aus, wie z. B. Mn + Al, Mn + As, Mn + Sn, Mn + Sb, Mn + Bi, Mn + B.

Die Ursache der magnetischen Eigenschaften dieser Legierungen ist wohl in der Bildung bestimmter Verbindungen von Mangan mit

[1] TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **45**, 24.

[2] S. ŻEMCŻUŻNY, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 38, 17; *Ann. d. Polyt. Inst.* 4 (1905), 191. — MÖNKEMEYER, *Z. anorg. Chem.* **43**, 182.

[3] N. KURNAKOW und N. KONSTANTINOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 37, 580. — TREITSCHKE, *Z. anorg. Chem.* **50**, 217.

[4] N. KURNAKOW und PODKOPAJEW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **1905**, 1280. — LOSSEW, *Z. anorg. Chem.* **49**, 58.

[5] S. ŻEMCŻUŻNY, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **39**, 123. — FRIEDRICH, Metallurgie 4 (1907), 200.

[6] N. PODKOPAJEW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **38**, 463.

den genannten Elementen zu suchen. WILLIAMS,[1] der die Legierung des Mangans mit Antimon und Zinn untersuchte, führt unzweifelhafte Beweise für diese Annahme an; zur Bestätigung dieser Anschauung können auch die Mangan-Phosphorlegierungen dienen. Auf die Eigenschaft des unmagnetischen Mangans, magnetisierbare Legierungen mit anderen Elementen zu bilden, wurde zuerst HOGG im Jahre 1892 aufmerksam; eingehender wurden dieselben von HEUSSLER[2] studiert. Diesen beiden Forschern gebührt auch die Ehre, diese sehr interessante Erscheinung entdeckt zu haben.

[1] WILLIAMS, *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 6. 30.

[2] L. GUILLET, Etude industrielle des alliages métall. 1906, p. 1041—1043.

St. Petersburg, Polytechn. Institut. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1907.

Legierungen des Mangans mit Kupfer und Nickel.

Von

S. Żemcżużny, G. Urasow und A. Rykowskow.[1]

Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Das Studium der Legierungen des Mangans mit Kupfer und :kel bietet Interesse nicht nur vom theoretischen, sondern auch n praktischen Standpunkte aus. Es soll die chemische Natur er ganzen Reihe von Legierungen aufklären, die eine grofse .ustrielle Verwendung haben, wie z. B. Mangankupfer, Manganin, nstantan u. a.

In der Technik wurden diese Legierungen schon längst berück- htigt und zugleich mit den anderen auf rein empirischem Wege ırbeitet.

Wie es sich jetzt bei der theoretischen Untersuchung dieser hnischen Legierungen herauszustellen beginnt, gehören sie sämt- ı zur Zahl derjenigen Metallkombinationen, die vom chemischen ındpunkte durch die Existens einer mehr oder minder ununter- ›chenen Reihe fester Lösungen charakterisiert sind. Die Fähig- .t der Metalle mit einander feste Lösungen zu bilden, erscheint als ıe wertvolle Eigenschaft für die Technik. Dank dieser ist die ›glichkeit geboten, die mechanischen und physikalischen Eigen- ıaften der erhaltenen Produkte nach Belieben zu ändern und ȝar die Eigenschaften der reinen Metalle zu verbessern, indem ın denselben entsprechende Beimengungen zuführt.

1. Mangan-Kupferlegierungen.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Legierungen dienten :ktrolytisches Kupfer von Kahlbaum und nach dem Goldschmidt- hen Verfahren dargestelltes Mangan.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Pinsker-Berlin. Erschienen: *Ann. der Petersb. Polyt. Inst.* 8 (1907), 29.

Der Schmelzprozeſs wurde in Kryptolöfen ausgeführt. In de Ofen wurde ein Sandtiegel gestellt, in dem vorher Chlorbariu geschmolzen war; in das erhitzte Chlorbarium wurde die abgewogen Menge der zu untersuchenden Substanzen eingetragen und sorgfälti durchgemischt.

Unter diesen Bedingungen ist der Abbrand sehr gering, trot dem muſsten die erhaltenen Legierungen einer Analyse unterworfe werden, besonders bei hohem Mangangehalt.

Am Anfang haben wir, um die Schmelzen gegen Oxydation z schützen, den Schmelzprozeſs in Magnesiatiegeln in einer redu zierenden Atmosphäre vorgenommen, indem wir auf die Oberfläch des Metalles einen Strom trockenen Wasserstoffs leiteten. Diese Verfahren ist nur in den Fällen zu empfehlen, bei denen die An wendung des Chlorbariums aus irgendwelchen Gründen unmöglic erscheint, denn trotz des Wasserstoffstroms findet doch Oxydatio statt. Macht man den Strom sehr stark, so wird zwar der Abbran geringer, aber eine solche Arbeitsweise verursacht eine starke Ab kühlung der Schmelzen, was ihrerseits die Erstarrungskurven ungünsti beeinfluſst.

Die Messungen der Schmelztemperaturen wurden mit Hilfe de Registrierpyrometers von Prof. N. S. Kurnakow [1] vorgenommen.

Um die Drähte des Platinrhodium-Thermoelements gegen di Einwirkung der geschmolzenen Metalle zu schützen, wurde die Lö stelle in einer dünnwandigen, an einem Ende geschlossenen Porzellan röhre eingeführt. Beim Arbeiten unter einer Chlorbariumschich hält solche Röhre einige Schmelzen aus; arbeitet man aber in de reduzierenden Wasserstoffatmosphäre, so verträgt die Röhre selte 2—3 Schmelzen, da sich doch Oxyde bilden. Das Gewicht de zu untersuchenden Metalle betrug im Mittel gegen 100 g. Vo der Temperaturmessung wurde die geschmolzene Masse mittels eine vorher erwärmten auf einem Nickeldraht aufgezogenen Porzellan röhre sorgfältig durchgemischt, das Thermoelement eingetaucht un der Ofen geschlossen. Zu Beginn der Versuchsreihe wurde de Registrierapparat graduiert; zu diesem Zwecke wurden auf da lichtempfindliches Papier Normallinien aufgetragen; als solch dienten die Abkühlungskurven des Nickels (1484°), des Kupfers (1084° des Antimons (631°).

---

[1] N. Kurnakow, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **36** (1904), 841; *Ber.* *Polyt. Inst.* **1904**, 1; *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 184.

Die Resultate der Messungen der Schmelztemperaturen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Das auf Grund dieser Daten konstruierte Schmelzdiagramm ist in Fig. 1 wiedergegeben.

Es sind hier auf der Abszissenachse die Konzentrationen in Atomprozenten, auf der Ordinatenachse die entsprechenden Schmelztemperaturen aufgetragen.

Das Schmelzdiagramm hat die Form einer kontinuierlichen Kurve, die ein Minimum bei 868.0° und 33.5 Atomprozenten Mangan aufweist.

Die Abkühlungskurven der Legierungen verschiedener Konzentrationen haben einen Haltepunkt; eutektische Haltepunkte sind nirgends zu beobachten; der Erstarrungsprozeſs der Legierungen erfolgt in einem gewissen Temperaturintervall. Eine solche Gestalt

Tabelle 1.

Schmelztemperaturen der Legierungen Cu + Mn.

Atomprozente		Beginn der Krystallisation in °	Ende der Krystallisation in °
Cu	Mn		
Cu	0	1084	
97.49	2.51	1071	1048
94.52	5.48	1050	1016
90.25	9.75	1005	970
87.50	12.50	994	947
83.15	16.85	942	916
78.65	21.35	919	892
76.49	23.51	892	885
72.70	27.30	880	874
69.75	30.25	870	868
65.97	34.03	868	868
61.24	38.76	877	873
52.00	48.00	918	905
42.25	57.75	992	947
27.30	72.70	1091	1035
22.20	77.80	1122	1072
19.66	80.34	1140	1090
14.49	85.51	1175	1129
12.30	87.70	1185	1150
10.58	89.42	1200	1165
7.00	93.00	1225	1195
4.50	95.50	1240	1216
0	Mn	1260	

der Abkühlungskurven weist hier auf die Existenz fester Lösung verschiedener Konzentrationen hin.

Der Beginn der Erstarrung tritt auf der Abkühlungskur ziemlich scharf hervor; das Ende der Erstarrung läfst sich n annähernd bestimmen.

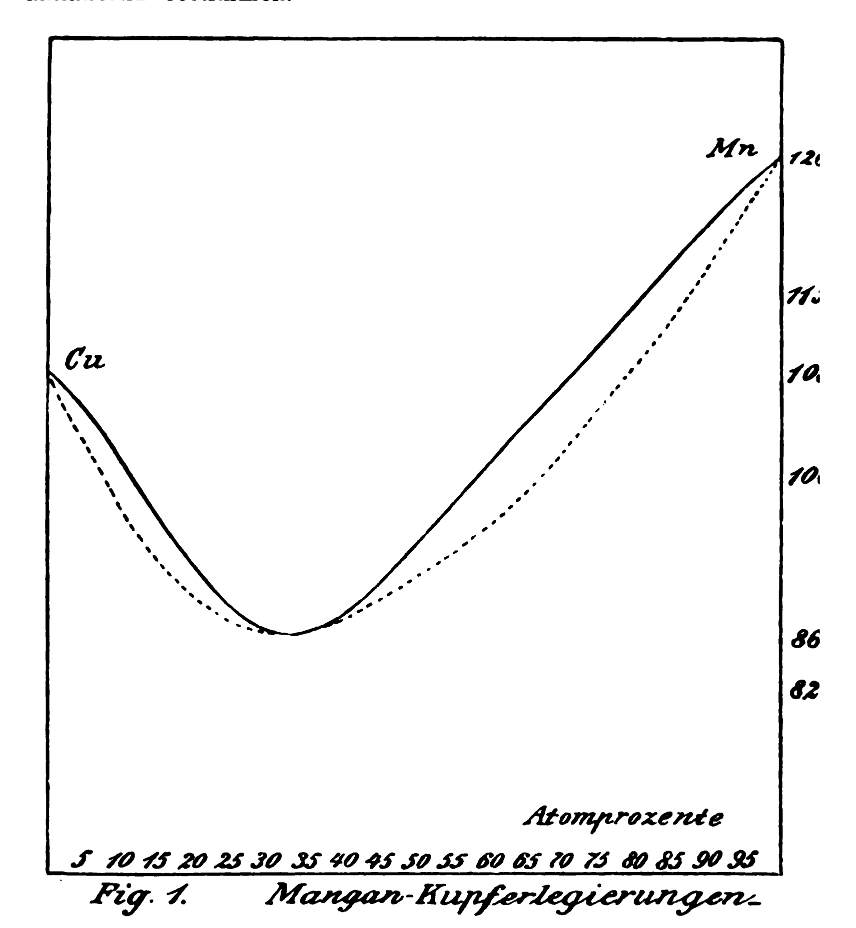


Fig. 1. *Mangan-Kupferlegierungen.*

Als Ende der Erstarrung mufs nach KURNAKOW[1] und TAMMAN der Knick auf der Abkühlungskurve angenommen werden, c anzeigt, dafs die letzten Teilchen der flüssigen Masse erkaltet si und die Abkühlung der schon erstarrten Legierung beginnt. I

[1] N. S. KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 37 (1905), 578.

[2] TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 47 (1905) 303.

erhaltene Temperatur des Knickpunktes mufs nach TAMMANN nach der Formel

$$\Delta t = (100 - X)\Delta t_A + X\Delta t_B$$

korrigiert werden, wo Δt_A und Δt_B die Differenzen zwischen der Temperatur des Beginnes und des Endes der Erstarrung der reinen Komponenten A und B bedeuten, und X die prozentische Zusammensetzung.

Wenn wir die auf diese Weise ermittelten Temperaturen auf das Diagramm auftragen, so erhalten wir eine kontinuierliche Kurve, die wir punktiert haben; sie stellt die Grenze der Existenz der festen Phase dar. Sie beginnt bei den Schmelztemperaturen der reinen Komponenten und liegt mit allen ihren Punkten unterhalb der Schmelzkurve (Kurve der flüssigen Phase), wobei sie die letztere nur im Minimum berührt.

Da die Abkühlungskurven einen und denselben Charakter für Legierungen verschiedener Konzentration zeigen, so mufs das Schmelzdiagramm des vorliegenden Systems zu dem Typus III der ROOZEBOOMschen [1] Klassifikation gehören, zu dem Fall nämlich, dafs die kontinuierliche Kurve der festen Lösungen ein Minimum besitzt.

In der Abhandlung: „Legierungen des Kupfers mit Nickel und Gold"[2] wurde gezeigt, dafs zwischen dem Schmelzdiagramm und der elektrischen Leitfähigkeit fester Lösungen gewisse Beziehungen bestehen. Für den Fall eines ununterbrochenen isomorphen Gemisches, läfst sich die elektrische Leitfähigkeit durch eine zur Abszissenachse konvex verlaufende Kurve darstellen, die ein mehr oder minder flaches Minimum besitzt. Zu Schlufsfolgerungen dieser Art kommt auch GÜRTLER [3].

Die elektrische Leitfähigkeit der Kupfer-Manganlegierungen ist von FEUSSNER und LINDECK [4] untersucht worden.

Nach deren Angaben wird die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers auf Zusatz von Mangan stark erniedrigt und das Diagramm der elektrischen Leitfähigkeit hat die Form einer Kurve mit einem flachen Minimum bei ca. 33 Atomprozenten Mangan. Somit stimmt das Diagramm der elektrischen Leitfähigkeit vollständig mit den aus dem Schmelzdiagramme gezogenen Schlufsfolgerungen überein.

[1] ROOZEBOOM, *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899).

[2] N. S. KURNAKOW und S. ŽEMCŽUŽNY, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **39** (1907), 211; *Ann. d. Polyt. Inst.* **6** (1906).

[3] W. GÜRTLER, *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 66.

[4] FEUSSNER u. LINDECK, Abhandl. d. phys.-techn. Reichsanst. **2** (1895), 501.

Die Mikrostruktur der Mangan-Kupferlegierungen gibt bei Anwendung eines geeigneten Ätzmittels ein charakteristisches Bild von der Erstarrung fester Lösungen. Gut geeignet hierzu ist eine mit Salzsäure angesäuerte Eisenchloridlösung, da dieselbe die kontrastreichsten Bilder liefert.

Bei der Ätzung kupferreicher Legierungen treten Körner der festen Lösung hervor, deren Zusammensetzung sich von Zentrum bis zur Peripherie ändert. Die inneren zentralen Teile, als kupferreichere, werden schwieriger vom Ätzmittel angegriffen, während die Peripherie, die eine grofse Menge Mangan enthält, sich leicht dunkel anätzen läfst.

Als Beispiel kann der Schliff der Legierung von 87.5 Atomproz. Cu (12.5 Atomproz. Mn) dienen. Von diesem Schliffe sind 3 Aufnahmen gemacht worden. Auf dem ersten (Fig. 1, Tafel XV) sind weifse Dendriten der festen kupferreichen Lösung zu sehen; die Ränder werden, da sie manganreicher sind, etwas stärker geätzt und haben verschwommene Umrisse; die dunklen Zwischenräume des Schliffes entsprechen den manganreichsten Teilen.

Aus dem Schmelzdiagramm ist zu ersehen, dafs Legierungen von den Konzentrationen 10—15 Atomproz. Mn (90—85 Atomproz. Cu) die maximale Differenz in den Temperaturen des Beginnes und Endes der Erstarrung aufweisen, demzufolge weicht die Zusammensetzung der am Anfang abgeschiedenen Krystalle von der Zusammensetzung der am Ende des Erstarrungsprozesses gebildeten bedeutend ab. Bei der relativ schnellverlaufenden Erstarrung und bei ungenügender Diffusionsgeschwindigkeit findet kein Ausgleich der Konzentrationen statt und daher läfst sich in der Struktur der Legierung eine so scharfe Differenziierung ihrer Bestandteile erkennen.

Figg. 2 u. 3, Tafel XV, die von anderen Stellen desselbes Schliffes wie 1 aufgenommen sind, veranschaulichen die Erstarrung fester Lösung in sich untereinander berührenden polygonalen Teilen. Die feine wellenartige Linie, welche 2 Teile auf Fig. 3 trennt, ist ziemlich deutlich sichtbar; bei näherer Betrachtung der Fig. 2 sieht man ebenfalls feine Linien, die sich schneiden, und 4 polygonale Teile abgrenzen, welche sich zum Ätzmittel verschieden verhalten.

Um das Entstehen einer derartigen Struktur zu erklären, mufs angenommen werden, dafs die Krystallisation in den benachbarten Polygonen nach verschiedenen Richtungen erfolgt ist; es ist also natürlich, dafs die auf diese Weise entstandenen verschiedenen Flächen der Polyeder sich ungleich zum Ätzmittel verhalten werden.

Da nun der ganze Umfang der Zeichnung (100 fache Vergröfserung) in Wirklichkeit eine Fläche von $^1/_4$ mm^2 einnimmt, so kann weder von der Verschiedenheit der Abkühlungsbedingungen noch von örtlicher ungleichmäfsiger Substanzverteilung die Rede sein. In der Mineralogie ist die Tatsache festgestellt, dafs verschiedene Flächen eines und desselben Krystalles verschiedene Auflösungsgeschwindigkeiten haben und sich verschieden gegenüber Ätzmitteln verhalten; wir müssen also auch in vorliegendem Falle dieselbe Erscheinung annehmen. Analoge Erscheinungen wurden auch bei der Krystallisation fester Lösungen des Magnesiums in Silber [1] und beim Zerfall fester Lösung bei den Kupfer-Antimonlegierungen beobachtet. A. A. Beikow [2] ist beim Studium der Ursachen der inhomogenen Struktur zerfallener fester Lösungen zum Schlufs gekommen, dafs die hierbei auftretende Struktur, keine stofflichen, sondern krystallographische Ursachen hat. Diese Schlufsfolgerung läfst sich auch auf den Fall der Erstarrung fester Lösungen, ähnlich dem oben angeführten, ausdehnen.

Bei weiterer Vergröfserung des Mangangehaltes in den Legierungen beobachten wir an den Schliffen Bilder ähnlich dem der Fig. 1; nur sind hier die einzelnen Strukturelemente nicht so scharf differenziiert. Bei einem Gehalt von 31.2 Atomproz. Mn (68.8 Atomproz. Cu) hat der Schliff eine fast homogene Struktur. Dies wäre auch zu erwarten, wenn man sich erinnert, dafs das Minimum auf dem Schmelzdiagramm 33.5 Atomproz. Mn (66.5 Atomproz. Cu) entspricht. Gemäfs der Ansicht von Roozeboom ist in den Minimis der Kurve fester Lösung die Zusammensetzung der flüssigen und der festen Phase die gleiche. Dementsprechend erfolgt auch die Erstarrung einer solchen Legierung theoretisch bei konstanter Temperatur, und während der ganzen Zeit des Erstarrungsprozesses scheiden sich Krystalle von einer und derselben Zusammensetzung aus, folglich mufs auch die Struktur solcher fester Lösungen homogen sein.

Beim Überschreiten des Minimums beobachten wir eine Erscheinung, die der früher bei den kupferreichen Legierungen festgestellten gerade entgegengesetzt ist. Hier werden die zentralen Teile der Körner als manganreichere, von dem Ätzungsmittel am

[1] S. Žemčužny, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 38 (1906); *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 413.

[2] A. Baikow, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 36 (1904), 111; *Bull. Soc. d'Encourag.* 1903.

stärksten angegriffen, dagegen läfst sich die Peripherie, da sie kupferreicher ist, nur schwächer ätzen. Die Schliffe 5 und 6, Tafel XV, welche Legierungen von 61.24 Atomproz. Cu und von 42.25 Atomproz. Cu entsprechen, mögen als Illustration des oben Gesagten dienen.

Endlich gibt der Schliff 7 von einer Legierung mit 8 Atomproz. Cu (92 Atomproz. Mn) ein Bild der Erstarrung fester Lösung des Kupfers in Mangan. Dieser Schliff ist mit verdünnter Bromwasserlösung geätzt.

Die Mangankupferlegierungen wurden vor uns von Lews und gleichzeitig mit uns von S. Wologdine untersucht. Lews (nach den Angaben, die wir Guillet[1] entnommen haben) fand, dafs von der Seite des Kupfers sich feste Lösungen mit einer Grenzkonzentration von etwa 50 Gewichtsprozenten bilden, nicht dagegen von der Seite des Mangans, wenigstens tritt das Eutektikum bei Hinzufügung von 5% Kupfer auf.

In neuerer Zeit ist eine Abhandlung von S. Wologdine[2] erschienen, die derselben Frage gewidmet ist. Das Schmelzdiagramm des Systems Mn + Cu besteht nach seinen Angaben aus 4 Zweigen, besitzt zwei Minima bei 40 und 89 Gewichtsprozent Mangan und ein Maximum bei 18% Mn. Von der Seite des Kupfers kommen feste Lösungen mit einer Grenzkonzentration von 40 Gewichtsprozent Mangan vor, das Maximum aber des Schmelzdiagramms entspricht einer Verbindung Mn_4Cu, welche ein Eutektikum mit metallischem Mangan bei 89 Gewichtsprozent Mn gibt.

Unsere Beobachtungen, wie aus obigen Ausführungen ersichtlich, schliefsen die Möglichkeit der Existenz von Verbindungen zwischen Mangan und Kupfer aus, diese beiden Komponenten bilden eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen. Wir glauben, dafs die Abweichung der beiderseitigen Resultate auf die verschiedenen Versuchsbedingungen zurückzuführen ist. Wir haben nämlich zwecks Verhütung der Oxydation, die Schmelzoperation entweder in einem Strom trockenen Wasserstoffs oder, besser, unter einer Chlorbaryumschicht vorgenommen; die Ergebnisse des einen wie des anderen Verfahrens sind identisch. Hingegen hat Wologdine zu demselben Zwecke die Schmelzen mit einer kleinen Menge Holzkohle bedeckt. Es ist möglich, dafs unter solchen Bedingungen eine

---

[1] Guillet, Etude industr. des alliages (1906), p. 753.

[2] S. Wologdine, Revue de Métallurgie (1907,) p. 1. 25.

Carbonisierung des Mangans stattgefunden hat, und dieser Umstand hat das Auftreten sekundärer Haltepunkte verursacht, die Wologdine beobachtet, wir aber nicht beobachtet haben.

Für die Carbidbildung spricht zum Teil auch, worauf Wologdine hinweifst, dafs Legierungen mit einem Gehalt von 78—100% Mangan beim Liegen in der Luft in Pulver zerfielen, wobei sie einen charakteristischen Geruch verbreiteten; wir haben aber diese Legierungen ohne irgendwelche Vorsichtsmafsregeln in einer Kartonschachtel während eines Jahres liegen lassen und haben an ihnen keine Veränderungen wahrgenommen; sogar nicht einmal auf der Schliffoberfläche. Wäre diese Eigenschaft, in Pulver mit einem charakteristischen Geruch zu zerfallen dem Mangan, nicht seinem Carbide eigen, so wäre es unmöglich, Mangan in Stücken zu bekommen, wir wissen aber, dafs käufliches nach dem Verfahren von Goldschmidt dargestelltes Mangan sich vorzüglich an der Luft aufbewahren läfst.

Bei der Herstellung von Legierungen mit hohem Mangangehalt ereignete es sich bisweilen, dafs der Tiegel schmolz und dafs dann eine Carbidbildung in der Schmelze infolge der Berührung mit dem Kryptol begann. Solche Legierungen wurden für unsere Zwecke nicht gebraucht und zeigten beim Liegen in der Luft alle Zerfallserscheinungen, infolge der Reaktion des Carbids mit der Feuchtigkeit und dem Sauerstoffe der Luft.

Deshalb scheint uns, dafs der Widerspruch unserer Schlufsfolgerungen durch das Carbonisieren der Präparate wohl zu erklären ist, deren S. Wologdine sich bei seinem Studium der Schmelztemperaturen und der Struktur der manganreichen Legierungen bediente.

II. Mangan-Nickellegierungen.

Zur Herstellung von Mangan-Nickellegierungen benutzen wir elektrolytisches Nickel von Kahlbaum und nach dem Verfahren von Goldschmidt dargestelltes Mangan. Zur Gewinnung hoher Temperaturen diente ein Kryptolofen, in dem sich ein Morganscher Magnesiatiegel befand.

Um die Legierungen während des Schmelzens gegen Oxydation zu schützzen, wurde in den Tiegel auf die Oberfläche des Metalles ein Strom trockenen Wasserstoffs geleitet. Die Verwendung des Chlorbariums als schützende Schicht war nicht in allen Fällen ausführbar, da Chlorbarium eine Erhitzung oberhalb 1400° nicht aus-

hält, weshalb wir die meisten Legierungen in Wasserstoffatmosph
herstellten.

Die Messung der Schmelztemperaturen wurde, wie oben schrieben, mit dem Registrierpyrometer ausgeführt. Nachdem abgewogene Menge, die im Mittel 100 g betrug, geschmolzen wurde sie sorgfältig gemischt und ein in einer dünnen Porzel hülse eingeschlossenes Thermoelement in sie eingeführt. Die haltenen Legierungen wurden nach der Messung der Schm temperaturen einer Analyse unterworfen.

Die Resultate der Bestimmung der Schmelztemperaturen, Grund deren das Schmelzdiagramm konstruiert ist, sind in Tabel wiedergegeben.

Tabelle 2.

Schmelztemperaturen der Legierungen Ni + Mn.

Atomprozente		Beginn der Krystallisation in °	Ende der Krystallisation in °	Haltepunkt der festen Pl in °
Ni	Mn			
Ni	0.00	1484		
92.85	7.15	1438	1400	
91.00	9.00	1425	1380	
85.19	14.81	1375	1315	
79.50	20.50	1316	1255	
77.10	22.90	1288	1226	
69.32	30.68	1225	1156	
63.80	36 20	1150	1105	790
61.95	38.05	1135	1090	803
60.20	39.80	1112	1075	811
58.00	42.00	1093	1064	816
51.18	48.82	1045	1037	816
50.00	50.00	1037	1033	816
48.45	51.55	1035	1030	816
47.90	52.10	1035	1030	
42.85	57.15	1031	1030	
40.00	60.00	1033	1031	
28.77	71.23	1087	1060	
16.40	83.60	1146	1108	
11.24	88.75	1189	1142	
0	Mn	1260		

Das erhaltene Schmelzdiagramm ist in Fig. 2 gezeichnet.

Das Schmelzdiagramm stellt eine kontinuierliche Kurve dar, ein Minimum bei 1030° und 56 Atomprozent Mn hat. Die

kühlungskurven der Legierungen verschiedener Konzentrationen haben einen Haltepunkt und die Erstarrung erfolgt in einem gewissen Temperaturintervall. Ein derartiger Charakter der Abkühlungskurven weist hier auf die Ausscheidung fester Lösungen hin.

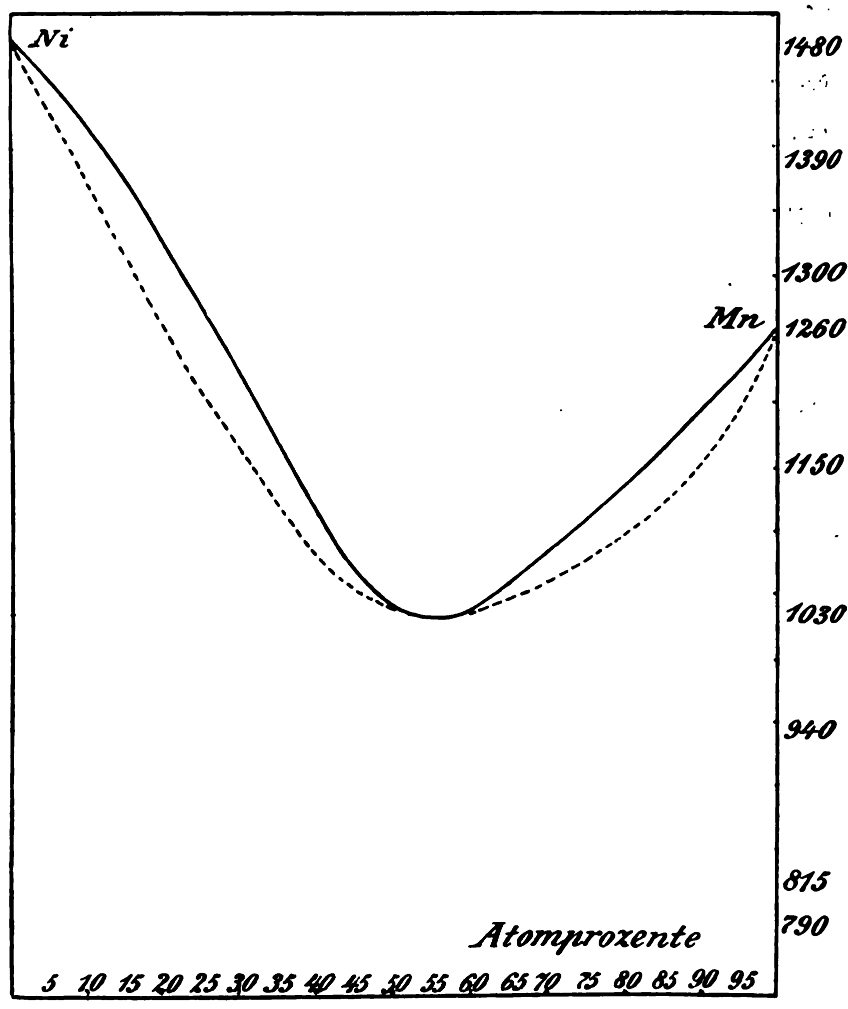


Fig. 2. Mangan-Nickellegierungen.

Wenn wir auf den Abkühlungskurven das Ende der Erstarrung für Legierungen verschiedener Konzentrationen bestimmen, wie wir es bei Mn + Cu machten, die erhaltenen Temperaturen als Ordinaten auftragen und deren Endpunkte durch eine kontinuierliche Kurve

verbinden, so erhalten wir eine punktierte Linie, die unterhalb der Linie des Beginnes der Erstarrung liegt. In diesem Fall stellt die obere Kurve die Grenze der Existenz der flüssigen Phase dar, während die untere punktierte Linie das Gebiet der Existenz der festen Phase abgrenzt. Im Zwischenraum dieser beiden Linien erfolgt die Erstarrung einer festen Lösung; bei jeder gegebenen Temperatur werden die ausgeschiedenen Krystalle der festen Lösung sich mit der noch nicht erstarrten flüssigen Phase im Gleichgewicht befinden.

Da die Abkühlungskurven einen und denselben Charakter für Legierungen verschiedener Konzentrationen aufweisen, so mufs das Schmelzdiagramm des vorliegenden Systems zu dem Typus III der Roozeboomschen Klassifikation gehören, zu dem Fall nämlich, dafs die Kurve der festen Lösungen ein Minimum besitzt.

Auf den Abkühlungskurven des betrachteten Systems unterhalb der Endtemperaturen der Erstarrung lassen sich noch sekundäre Haltepunkte beobachten, hervorgerufen durch thermische Vorgänge, die erst im festen Zustande vor sich gehen. Diese Haltepunkte werden bei Legierungen von einem Gehalt von 36—51.5 Atomprozent Mn beobachtet. Bei 36 Atomprozent Mn ist der Haltepunkt von unbeträchtlicher Länge und undeutlich ausgeprägt; bei steigendem Mangangehalt werden die Haltepunkte deutlicher und die Temperatur steigt. Bei Wiederholung der Versuche mit Legierungen einer und derselben Zusammensetzung, entspricht der Haltepunkt nicht einer und derselben Temperatur, sondern schwankt in einem Temperaturintervall von einigen Graden; es ändert sich auch sein Charakter. Anscheinend werden diese Haltepunkte durch den Zerfall der festen Lösung bedingt.

Es ist möglich, dafs bei dieser Zersetzung die Bildung irgendwelcher bestimmten Verbindungen, wie z. B. MnNi, stattfindet, oder es treten Verbindungen unbestimmten Charakters auf. Der Versuch gibt in dieser Richtung keine bestimmte Andeutungen, deshalb läfst sich die Frage, was hier eigentlich geschieht, nur nach Analogie mit denjenigen Fällen entscheiden, über die in der Literatur bestimmtere Angaben bestehen.

So geben z. B. nach Tammann[1] die Eisen-Nickellegierungen eine Reihe fester Lösungen, die sich im festen Zustande zersetzen unter Bildung einer Verbindung, der Tammann die Zusammen-

[1] *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 211.

ʒ Ni_2Fe zuschreibt. Ferner bildet sich bei der Zersetzung Lösungen des Systems: $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ [1] das Doppelsalz)$_3$, dessen Existenz durch seine Bildung aus wässerigen ʒen bestätigt wird. Als Beispiel der Bildung von Verbin- ı unbestimmten Charakters kann das System $Na_2SO_4 + K_2SO_4$. Hier scheidet sich bei der Zersetzung der festen Lösung 'hase von variabler Zusammensetzung (40—78 Molekular- t K_2SO_4) aus; der letzte Körper kommt in der Natur als l Glaserit ($3K_2SO_4.Na_2SO_4$) und Arkanit vor. Die Gesamtheit Tatsachen macht die Vermutung über die Bildung irgend- r Verbindungen auch bei der Zersetzung der festen Mangan- .ösungen wahrscheinlich.

ırem Charakter nach unterscheidet sich die Struktur der n-Nickellegierungen sehr wenig von der oben beschriebenen ır der Kupfer-Manganlegierungen.

ig. 8, Tafel XVI, veranschaulicht die Erstarrung fester Lösung ıem hohen Nickelgehalt (79.5 Atomprozent Ni). Wie bei den ·legierungen zeigt sich auch hier eine Verschiedenheit in ruktur und dem Verhalten zum Ätzmittel der zentralen und ripherischen Teile der Körner, was von der Verschiedenheit usammensetzung der Krystalle abhängig ist, die sich am ı und Ende des Erstarrungsprozesses abscheiden. Die en Teile, als manganärmere, lassen sie schwächer als die erie ätzen.

ig. 9 und 10, Tafel XVI, geben die Schliffe zweier Legierungen ıst gleicher Zusammensetzung aber unter verschiedenen Ab- ıgsbedingungen wieder. Die Legierung mit 60.2 Atomprozent Ni auf gewöhnlichem Wege im Verlaufe 1 Stunde während des rierprozesses abgekühlt. Die zweite Legierung (60 Atom- t Ni) wurde langsam unter einer Chlorbariumschicht im ılofen in 4 Stunden abgekühlt. Die ungeglühte Legierung eine homogenere Struktur, die im allgemeinen der Struktur ckelreicheren Legierungen ähnelt, dagegen besitzt die geglühte ung eine etwas verschiedene Struktur. Aus dem Umstande, ıegierungen mit einem Gehalt von 36—51.5 Mn (64—48 °/$_0$ Ni), hon bei der Beschreibung ihrer Abkühlungskurven erwähnt, sekundären Haltepunkt haben, ist die Annahme zulässig, daſs Lösungen bei Temperaturerniedrigung zerfallen und daher

[1] N. S. Kurnakow und S. Żemczużny, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **39** 123.

erklärt sich die grofse Strukturverschiedenheit dieser beiden Legierungen.

Schliffe mit einem Gehalt von 50 Atomprozent Ni geben ein ähnliches Bild.

Fig. 11 Tafel XVI entspricht einer Legierung von 42.85 Atomprozent Ni. Hier sind Dendriten einer festen Lösung sichtbar, welche bei starker Vergröfserung ein Bild des Zerfallens der Krystalle in kleinere Bestandteile gibt, wie das Fig. 12 Tafel XVI zeigt.

Die Struktur der manganreichsten Legierungen erinnert in allgemeinen Zügen an die Bilder der Erstarrung fester Lösungen, welche von uns bei der Betrachtung der Struktur der Kupfer-Manganlegierungen beschrieben wurden.

Die Untersuchungen der Mangan-Kupfer- und Mangan-Nickellegierungen führen zum Schlufs, dafs hier der Fall einer ununterbrochenen Reihe fester Lösungen vorliegt. Die Zusammensetzung dieser festen Lösungen läfst sich nach dem Vorschlag des Professor N. S. Kurnakow[1] durch die allgemeine Formel $A\,B^{n_1-N_2}$ ausdrücken, wo A und B — die Komponenten des Systems, n_1 und N_2 die Grenzen der Konzentrationsänderung der festen Phase sind, ausgedrückt durch die Anzahl der Atome der Komponente B, die auf je ein Atom A kommen. Dann läfst sich die Zusammensetzung der Kupfer-Manganlegierungen durch die Formel: $CuMn^{o-\infty}$ und die der Mangan-Nickellegierungen $NiMn^{o-\infty}$ ausdrücken.

Diese ununterbrochene Konzentrationsänderung der festen Lösungen dient zur Bestätigung der Annahme,[1] dafs Metalle, die ähnliche Atomgewichte haben und in einer und derselben Horizontalreihe des periodischen Systems stehen, die Fähigkeit besitzen, feste Lösungen von sehr beträchtlichen Konzentrationen, zuweilen auch isomorphe Gemische in allen Verhältnissen zu bilden. Diese Ansicht vertritt auch Tammann in der vor kurzem erschienenen Abhandlung: „Über Isomorphismus der Elemente“.

---

[1] N. S. Kurnakow und S. Żemczużny, Legierungen des Kupfers mit Nickel und Gold, *Ann. d. Polyt. Inst.* **6** (1906), 557; *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **39** (1907), 218; *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 156.

St. Petersburg, Polytechn. Institut. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1907.

Die Schmelzen von Kaliumchlorid mit Silberchlorid und den Kaliumchromaten.

Von

S. Żemcżużny.[1]

Mit 8 Figuren im Text und 1 Tafel.

Bis in die neueste Zeit hinein wurde zur Erforschung der Salzschmelzen ausschliefslich die Schmelzmethode angewandt, hingegen die Frage nach deren Mikrostruktur seltsamerweise aufser Acht gelassen.[2]

Dies liegt wohl einerseits an der Schwierigkeit gute Schliffe zu gewinnen, andererseits an dem Brauche, diese Schliffe unter dem Mikroskop bei durchfallendem Licht zu untersuchen, wie es bei der Untersuchung der Gesteine geschieht.

Es ist hervorzuheben, dafs die Untersuchung der Salzschliffe bei durchfallendem Licht grofse Schwierigkeiten bietet. Sehr dünne Strukturelemente des Eutektikums haben, wie aus den beigefügten Mikrophotographien ersichtlich, die Dimensionen von $^1/_{200}$ bis $^1/_{400}$ mm.

Um dieselben im durchfallenden Lichte sichtbar zu machen, mufs man Schliffe von derselben Dickenordnung herstellen; sonst werden diese Elemente übereinander lagern. Die Herstellung solcher Schliffe bei Salzschmelzen macht aufserordentliche Schwierigkeiten.

Viel einfacher ist es, Schliffe für reflektiertes Licht herzustellen; dann kommt es auf die Dicke nicht an und die feinen Strukturelemente treten ziemlich deutlich hervor.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Pinsker-Berlin. Erschienen in den *Ann. d. Petersb. Polytechn. Institut* 6 (1906), 443.

[2] Nur in der Arbeit von R. Lorenz und W. Ruckstuhl, Über Kaliumbleichloride, *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 71, findet sich neben dem Schmelzdiagramm eine ausführliche krystallographische Untersuchung angegeben.

In der Abhandlung: „Porphyrartiges Gefüge und Eutektikum“ wendete ich und F. LEWINSON-LESSING [1] unser gemeinsames Interesse der Mikrostruktur der Salzschmelzen zu und zeigten, daſs sie sich von der Struktur der Metallegierungen nur unwesentlich unterscheidet. Die Gestze, welche die Kristallisation der geschmolzenen Gemische beherrschen, sind ebenso wie auf die Metallegierungen auch auf Salze und auf Silikate anwendbar; daher muſs die Struktur der einen wie der anderen in analogen Fällen die gleichartige sein.

In der vorliegenden Arbeit wird zur Untersuchung der Salzschmelzen das Studium deren Mikrostruktur zugleich mit dem Studium des Schmelzdiagramms angewendet.

Als Ausgangsmaterial dienten reine Salzpräparate von KAHLBAUM. Es wurden 35—50 g angewandt. Das Gemisch der vorher ausgeglühten Salze wurde in einen Porzellantiegel eingetragen, der sich in einem Graphittiegel befand, wobei der Zwischenraum zwischen deren Wänden mit feinem Sand ausgefüllt war. Der Schmelzprozeſs wurde im Fletscherofen ausgeführt. Nach Beendigung der Schmelzoperation wurde der Tiegel mit einem verschiebbaren Deckel aus feuerbeständigem Ton bedeckt und der Ofen geschlossen.

In das geschmolzene Gemisch wurden die Drähte des Thermoelementes eingetaucht und die Bestimmung der Schmelztemperaturen geschah mit Hilfe des Registrierpyrometers des Herrn Prof. N. KURNAKOW.[2] Vor jeder Versuchsreihe wurde der Apparat graduiert; zu diesem Zwecke wurden auf das lichtempfindliche Papier entsprechende Grundlinien aufgetragen; als solche dienten die Schmelztemperaturen des Ag (962°), Sb (631°), Zn (419°), Pb (327°), Sn (232°).

I. Die Schmelzen von $KCl + K_2CrO_4$.

Das neutrale Kaliumchromat ändert beim Erhitzen seine Farbe vom gelb in rot, wobei es stark dekrepitiert. Beim Auskrystallisieren aus dem geschmolzenen Zustande scheidet sich das K_2CrO_4 in roten Krystallen aus, die nachher die normale gelbe Farbe annehmenen.

Eine derartige Erscheinung wurde schon längst beobachtet und in Zusammenhang mit der Existenz einer zweiten Modifikation gebracht, deren Umwandlungstemperatur nicht ermittelt wurde.

[1] S. ŽEMCŽUŽNY und F. LEWINSON-LESSING, *Ann. d. Polyt. Inst.* **5** (1906), 207.

[2] *Ann. d. Polyt. Inst.* **1904**, 1; *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **1904**; *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 184.

Die Bestimmungen mit Hilfe des Registrierpyrometers ergaben, daſs diese Umwandlung in die zweite Modifikation sich bei 679° vollzieht, wobei die Schmelztemperatur zu 984° erhalten wurde, was etwas von LE CHATELIERS[1] Bestimmung abweicht, der 975° angibt. Der Haltepunkt auf der der Umwandlung in die zweite Modifikation entsprechenden Abkühlungskurve ist von ziemlich groſser Dauer und der Zeit nach fast um das doppelte kleiner als der Haltepunkt, der der Krystallisation aus der Schmelze entspricht.

Die ziffermäſsigen Daten, die sich auf die Bestimmung der Schmelztemperaturen beziehen, sind in Tabelle 1 und Schmelzdiagramm Fig. 1 wiedergegeben. Das Schmelzdiagramm besteht aus 2 Zweigen, die sich im eutektischen Punkte bei 658° schneiden, der der Zusammensetzung von 31.5 Molekularproz. K_2CrO_4 (68.5 Molekularproz. KCl) entspricht.

Tabelle 1.

Schmelztemperaturen von KCl + K_2CrO_4.

Molekularprozente	Beginn der Krystallisation in °	Eutektischer Haltepunkt in °	Modifikationen in °
KCl	790		
1.78 K_2CrO_4	781.5	656	
4.19	770.5	656	
10.3	745	657	
16.35	720	658	
22.52	694	658	
30.00	664	658	
38.50	682	658	
46.33	718	658	676
53.52	768	658	676
60.00	804	658	676
70.06	864	658	676
75.50	886	658	676
78.00	906	658	676
80.06	916	658	676
89.80	958	658	676
91.90	960	657	676
K_2CrO_4	984		679

Die Abkühlungskurven auf dem Zweige *AB* haben 2 Haltepunkte: der erste bei veränderlicher Temperatur in Abhängigkeit

[1] LE CHATELIER, *Bull. Soc. Chim.* 47 (1887), 300.

von der Zusammensetzung entspricht der Krystallisation des Chlo kaliums aus dem geschmolzenen Gemische, der zweite — der eutel tische — bei konstanter Temperatur 658°, ist durch das gleichzeitig Auskrystallisieren der beiden Komponenten des Systems charakt risiert.

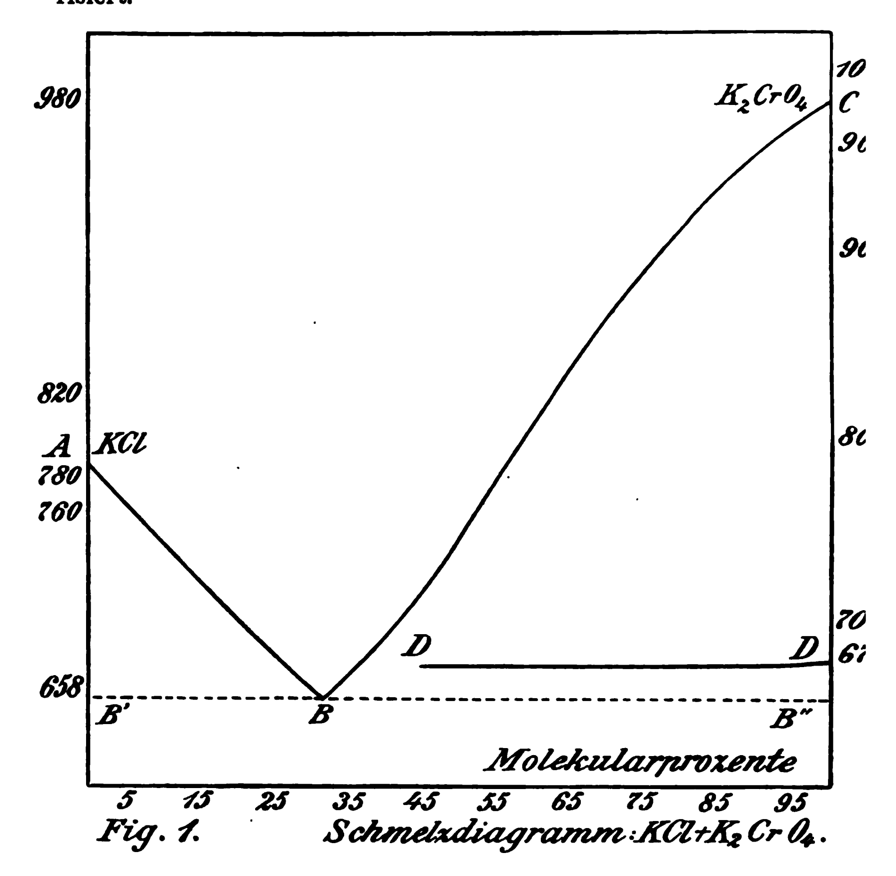


Fig. 1. *Schmelzdiagramm: $KCl + K_2CrO_4$.*

Der eutektische Haltepunkt tritt schon bei dem Gehalt vo 1.78 Molekularproz. K_2CrO_4 auf und ist von ziemlich merkliche Länge, woraus man schliefsen mufs, dafs von der Seite des Chlo kaliums sich keine feste Lösungen mit K_2CrO_4 bilden; derselb erreicht sein Maximum im Punkte *B* bei 31.5 Molekularproz. un fängt weiterhin an abzunehmen.

Der Zweig *AB* ist durch die Ausscheidungen der Kaliun chromatkrystalle charakterisiert, deren Schmelztemperatur mit steiger dem KCl-Gehalt in der geschmolzenen Masse erniedrigt wird. Di Abkühlungskurven haben 3 Haltepunkte: der erste entspricht de

rystallisation des K_2CrO_4, der zweite bei der Temperatur 676° ist ırch die Umwandlung des K_2CrO_4 in die zweite Modifikation dingt. Diese Umwandlung erfolgt für reines K_2CrO_4 bei 679°, : seine Gemische mit KCl findet sie schon bei 676° statt, infolge r Bildung fester Lösungen von geringer Konzentration.

Unterhalb des der Umwandlung in die 2. Modifikation ent-·echenden Haltepunktes läſst sich auf den Abkühlungskurven ein tter Haltepunkt *B*, ein eutektischer, bei 658° beobachten. Bei .2 Molekularproz. KCl ist der eutektisch Haltepunkt von geringer nge.

Wenn man nach TAMMAN [1] auf die Abszissenachse die prozentische ısammensetzung, auf die Ordinatenachse die Länge der eutektischen ıltepunkte aufträgt, so ergibt diese Konstruktion für die Länge s eutektischen Haltepunktes bei 4 Molekularproz. KCl den Wert ıll. Dies Verhalten weist auf das Vorhandensein fester Lösungen it der Grenzkonzentration von etwa 4 Molekularproz. KCl von der ite des K_2CrO_4 hin. Im Zusammenhang mit der Existenz fester 5sungen steht die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur des aliumchromates von 679° auf 676°.

Die Mikrostruktur der Schmelzen steht im vollen Einklang mit ɜn Ergebnissen des Schmelzdiagramms.

Auf dem der Kristallisation des Chlorkaliums entsprechenden weige *AB* sind KCl-Krystalle im eutektischen Gemische sichtbar, ıf dem Zweige *BC* scheiden sich K_2CrO_4-Krystalle aus, umgeben ın der eutektischen Masse. Schliff Nr. 1 (Tafel XVII) entspricht dem weige *AB*. Nach leichter Behandlung dieses Schliffes mit Spiritus ɜten auf dem Untergrunde des Eutektikums dunkle KCl-Krystalle auf; Wirklichkeit sind dies jedoch nur Hohlräume, die an Stelle der t Spiritus herausgelösten Krystalle entstanden sind. Das Kalium-romat wird von Spiritus nicht ausgelaugt, und daher sind auf hliff Nr. 2 weiſse K_2CrO_4-Krystalle in der eutektischen Masse zu ıen. Der Schliff entspricht dem Zweige *CB*.

II. Schmelzen von KCl + $K_2Cr_2O_7$.

Kaliumbichromat scheidet sich aus dem geschmolzenen Zustande dunkelroten Krystallen aus, die bei weiterer Abkühlung etwas ller werden, wobei sie in Pulver unter bedeutender Volumen-sdehnung zerfallen.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **45**, 24.

Auf diese Erscheinung wurde zuerst MITSCHERLICH[1] aufmerksam. Aus Erscheinungen dieser Art wurde auf die Existenz einer zweiten Modifikation bei einer Temperatur von etwa 240° geschlossen. Bei dieser Temperatur erfährt das Salz eine so erhebliche Volumenzunahme, dafs das Reagensglas, in dem das Salz schmilzt, zerspringt.

Die Versuche, mit Hilfe des Thermometers die bei diesem Vorgange entwickelte Wärme zu bestimmen, führten zu keinem positiven Resultaten, es wurden keine Haltepunkte in dem Verlaufe der Temperaturänderung beobachtet. Aus diesem Grunde ist die Umwandlung, die das Kaliumbichromat beim Übergang in die zweite Modifikation erfährt, zur Kategorie derjenigen Umwandlungen gerechnet worden, die trotz einer bedeutenden Volumzunahme ohne merkliche Energieänderungen vor sich gehen.[2]

Tabelle 2.
Schmelztemperaturen der Schmelzen $KCl + K_2CN_2O_7$.

Molekularprozente	Beginn der Krystallisation in °	Eutektischer Haltepunkt in °	Modifikationen in °
$K_2Cr_2O_7$	395		236
4.32 KCl	385		235
9.31	378		234
15.29	371		
20.00	370		
25.00	368		
30.00	381	366	
30.95	383	366	
35.00	410	366	
41.55	458	366	
50.00	523	366	
60.00	582	366	
70.00	642	366	
78.70	685	366	
86.42	722	366	
93.47	757.5	365	
97.45	776.5	365	
KCl	790		

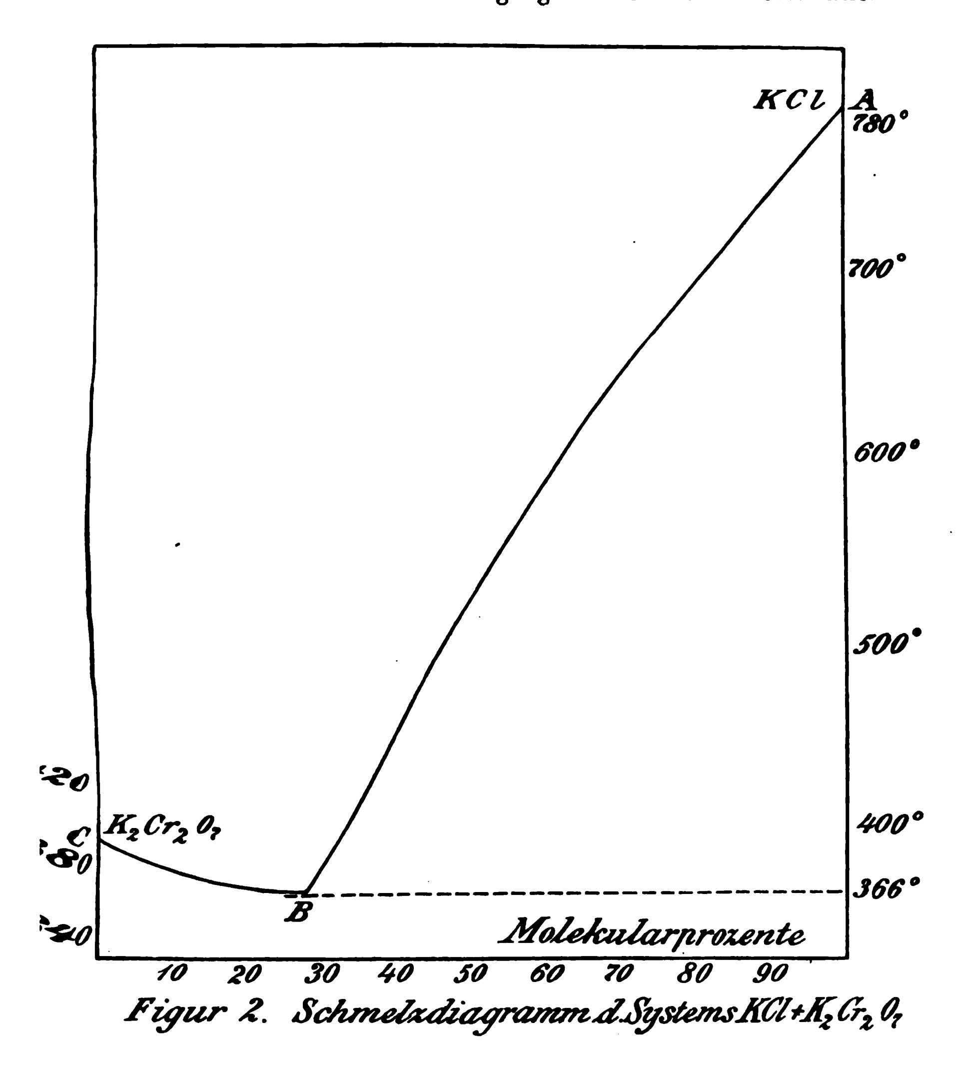
Das Studium der Abkühlungskurve der $K_2Cr_2O_7$-Schmelze mit Hilfe des Registrierapparates zeigte die Irrtümlichkeit dieser Schlufsfolgerung. Die Abkühlungskurve des Kaliumbichromats hat einen

[1] *Pogg. Ann.* 28, 120.

[2] TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen (1903), S. 40.

ziemlich deutlich ausgesprochenen Haltepunkt unterhalb der Schmelztemperatur bei 236°.

Mifst man auf dem Diagramm die Längen der Haltepunkte, die dem Schmelzen und dem Übergang in die zweite Modifikation



Figur 2. Schmelzdiagramm d. Systems $KCl + K_2Cr_2O_7$

entsprechen, so ergibt sich ihr Verhältnis zu 20—25 und demgemäfs mufs auch das Verhältnis zwischen den bei diesen Prozessen entwickelten Wärmemengen annähernd dasselbe sein.

Um diese Umwandlung in die zweite Modifikation auf thermischem Wege zu ermitteln, mufs das Thermometer in das ge-

schmolzene Salz ohne Hülle eingetaucht werden, anderen Falles bekommt die Haltelinie die Form einer gestreckten Welle; aufserdem mufs die Abkühlungsgeschwindigkeit nicht zu gering sein.

Das Schmelzdiagramm besteht aus zwei Zweigen *AB* und *BC*, die sich im eutektischen Punkte B bei 366° und bei einem Gehalt der Schmelze von 27.5 Molekularprozent KCl (72.5 Molekularprozent $K_2Cr_2O_7$) schneiden. Auf den Abkühlungskurven des Zweiges *AB*, der der Krystallisation des Chlorkaliums entspricht, sind zwei Haltepunkte merkbar; der erste entspricht der Ausscheidung der KCl-Krystalle, der zweite ist der eutektische bei 366°.

Auf dem Zweige *CB* haben die Abkühlungskurven nur einen Haltepunkt, was auf die Existenz fester Lösungen von Chlorkalium im Kaliumbichromat hinweist. Die Grenzkonzentration dieser festen Lösungen liegt bei ca. 25 Molekularprozent KCl, was den eutektischen Punkt (27.5 $^0/_0$ KCl) fast erreicht.

Die Abkühlungskurve des reinen Kaliumbichromats hat zwei Haltepunkte; der erste entspricht der Krystallisation des Salzes aus der Schmelze bei 395°, der zweite bei 236° der Umwandlung in die zweite Modifikation.

Auf den dem Zweige *CB* entsprechenden Schliffen (von der Seite $K_2Cr_2O_7$) ist die homogene Struktur der festen Lösung sichtbar.

In den dem Zweige *AB*, auf dem die Ausscheidung des Chlorkaliums vor sich geht, entsprechenden Schliffen, sind KCl-Dendrite auf dem Untergrunde des Eutektikums sichtbar, das übrigens keine charakteristische Struktur besitzt, da feste Lösungen mit einer Grenzkonzentration von 25 Molekularprozent KCl vorhanden sind, während das Eutektikum die Zusammensetzung von 27.5 Molekularprozent KCl besitzt.

III. Schmelzen von KCl + AgCl.

Das Schmelzdiagramm dieses Systemes besteht aus zwei Zweigen *AB* und *BC*, die sich im eutektischen Punkte B bei 360° schneiden, der einer Zusammensetzung von 30 Molekularprozent KCl + 70 Molekularprozent AgCl entspricht.

Die ziffernmäfsigen Daten, auf Grund deren das Diagramm (Fig. 3) konstruiert ist, sind in Tabelle 3 angeführt. Die Schmelztemperatur des Silberchlorids ergab sich zu 451°, was mit den Bestimmungen von CARNELLEY[1] übereinstimmt.

[1] CARNELLEY, *Journ. Chem. Soc.* **33** (1878), 273.

Tabelle 3.

Schmelztemperaturen des Systems KCl + AgCl.

Molekularprozente	Beginn der Krystallisation in °	Eutektischer Haltepunkt in °
AgCl	451	
2.57 KCl	439	306
6.68	426	306
11.33	405	306
15.94	384	306
21.75	353	306
25.70	329	306
26.2	330	306
32.3	319	306
38.3	383	306
43.86	444	306
45.00	457	306
47.51	474	306
50.12	494	306
52.49	512	306
54.88	535	306
60.00	562	306
64.73	596	306
72.61	638	306
77.81	667	306
83.30	700	306
88.97	730	306
94.52	760.5	305
KCl	790	

Die Abkühlungskurven der auf dem Zweige *AB* liegenden Schmelzen haben je zwei Haltepunkte: Der erste entspricht der Krystallisation des Chlorsilbers aus Schmelzen von verschiedener Konzentration, der zweite, der eutektische Haltepunkt bei konstanter Temperatur 306°, ist durch gleichzeitige Krystallisation beider Komponenten des Systems charakterisiert.

Der Zweig *CB* ist durch Ausscheidung der KC-Krystalle aus der geschmolzenen Masse charakterisiert. Die Abkühlungskurven der auf diesem Zweige liegenden Schmelzen haben je zwei Haltepunkte: der erste entspricht der Ausscheidung des Chlorkaliums, der zweite ist der eutektische bei 306°.

Trägt man nach Tammann[1] auf die Abszissenachse die pro-

[1] Tammann, *Z. anorg. Chem.* 45, 24.

zentuale Zusammensetzung und auf die Ordinaten die Länge der eutektischen Haltepunkte für Schmelzen von verschiede sammensetzung ein, so wird das Maximum der Zeitdau

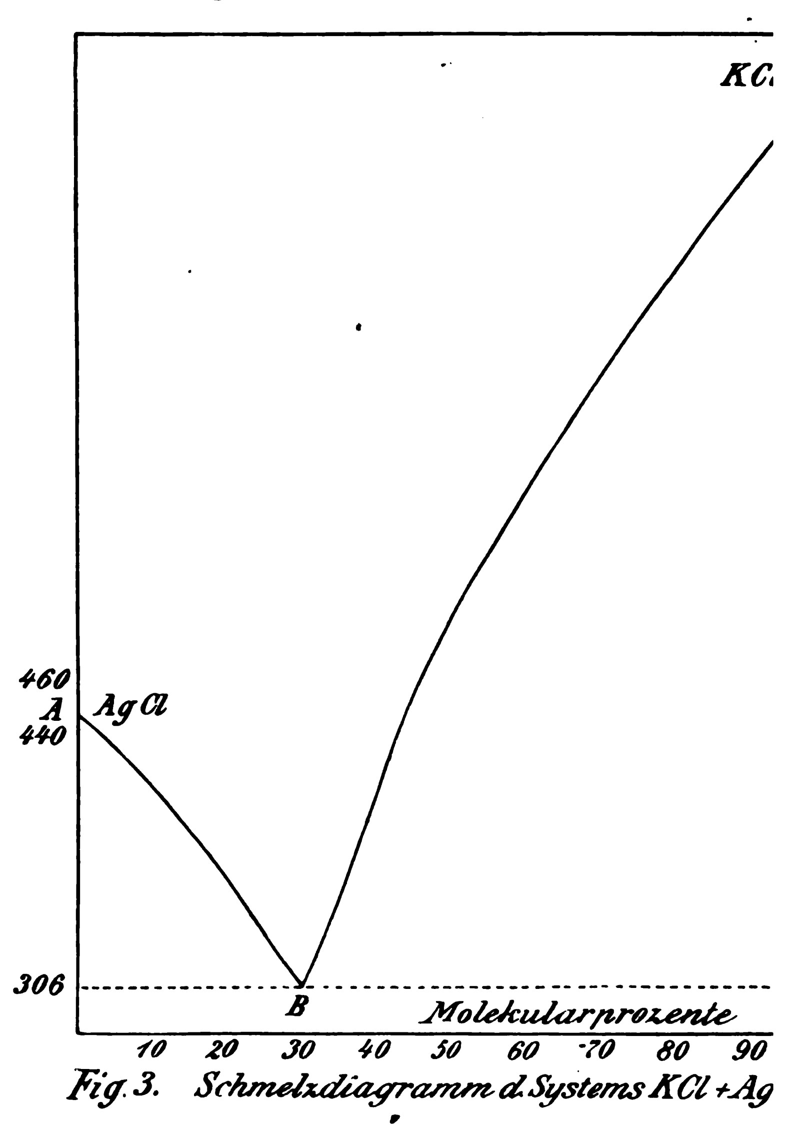


Fig. 3. Schmelzdiagramm d. Systems KCl + Ag

Punkte B (30 Molekularprozent KCl) entsprechen; von beide des Maximums nimmt die Dauer des eutektischen Haltens wird fast bei den dem reinen KCl und AgCl entsprechende naten gleich Null.

Diese Beobachtung deutet an, dafs im vorliegenden System entweder sich keine feste Lösungen oder nur solche von geringer Konzentration bilden.

Die Mikrostruktur der Schmelzen stimmt mit den Resultaten des Diagrammes überein. In den dem Zweige *AB* entsprechenden Schliffen lassen sich Krystalldendriten des Chlorsilbers in dem eutektischen Gemische beobachten; dagegen bei Erstarrung der auf Zweige *BC* liegenden Schmelzen krystallisiert in der eutektischen Masse Chlorkalium aus, was sich durch Auftreten von dunklen Chlorkaliumdendriten kennzeichnet.

Schliff Nr. 4 entspricht einer 35 Molekularprozent KCl enthaltenden Schmelze. Nach Behandlung desselben mit Spiritus werden auf dem Untergrunde des gut ausgebildeten Eutektikums KCl-Dendriten sichtbar.

St. Petersburg, Polytechn. Institut. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1907.

Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von Titan.

Von

H. D. Newton.[1]

Vor ungefähr 40 Jahren hat F. Pisani[2] gefunden, dafs Titansäure in der Weise bestimmt werden kann, dafs man sie mit Zink in salzsaurer Lösung reduziert, wobei die Reaktion durch Erwärmung unterstützt wird, sodann das ungelöste Zink entfernt, abwäscht und die Lösung mit Permanganat titriert. Pisani stellte fest, dafs dies Verfahren ausgezeichnete Resultate gibt, führte jedoch keine Beleganalysen an. Marignac[3] wendete Pisanis Verfahren kurz nach dessen Veröffentlichung zur Bestimmung von Titansäure neben Niobsäure an. Marignacs Arbeitsweise unterschied sich jedoch etwas von der Pisanis, insofern er die Titansäure unter Ausschlufs von Luft mit Hilfe eines langen Zinkstabes reduzierte, der in den Hals des Reduktionskolbens hineinragte, und nach beendigter Reduktion entfernt wurde, worauf die Titration der Lösung direkt in demselben Kolben erfolgte. Die Beleganalysen sind gut, obwohl die Werte, besonders bei Anwendung grofser Titanmengen, etwas niedrig sind.

Etwas später änderten Wells und Mitchell[4] die von Marignac verbesserte Pisanische Methode, in der Weise, dafs sie schwefelsaure Lösungen anwandten und diese vor Oxydation während der Abkühlung und der Titration durch einen Kohlensäurestrom schützten. Die Experimentalergebnisse lagen immer noch tiefer als die theoretischen Werte; der gröfsere Betrag dieses Fehlers wurde von den Verfassern auf die Oxydationswirkung der Luft geschoben, die trotz der angewandten Vorsichtsmafsregeln Zutritt zur Lösung fand.

---

[1] Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

[2] *Compt. rend.* 59, 298.

[3] *Zeitschr. analyt. Chem.* 7, 112.

[4] *Journ. Amer. Chem. Soc.* 17, 878.

In der Untersuchung, die hier beschrieben werden soll, wurde der Versuch gemacht, die Oxydationswirkung der Luft in der Weise auszuschliefsen, dafs man Reduktion und Abkühlung in einer Wasserstoffatmosphäre vornahm, und eine dem Titansesquioxyd äquivalente Ferrosalzmenge durch Zusatz von überschüssigem Ferrisalz erzeugte. Eine kalte Ferrosalzlösung wird, wie bekannt ist, durch atmosphärischen Sauerstoff nur langsam verändert.[1]

Die Reaktion zwischen den Salzen von Eisen und Titan findet nach der folgenden Gleichung statt:

$$Ti_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 = 2\,Ti(SO_4)_2 + FeSO_4.$$

Für diese Untersuchung wurden die Titanlösungen hergestellt durch Behandeln von umkrystallisiertem Kalium-Titanfluorid mit konzentrierter Schwefelsäure, Verdampfen des Gemisches bis zum Rauchen der Säure und Verdünnen auf ein bekanntes Volumen. Der Gehalt der so bereiteten Lösung wurde nach dem Azetatverfahren[2] festgestellt, das wegen des Fehlens von Eisen im vorliegenden Falle etwas modifiziert werden konnte.

Gemessene Mengen dieser Lösung wurden in einen Kolben von etwa 100 ccm Inhalt gebracht, und eine bestimmte Menge Zink (mit bekanntem Eisengehalt) zugesetzt; sodann wurde die Lösung soweit verdünnt, dafs sie ungefähr 10°/$_0$ konzentrierte Schwefelsäure enthielt, was ausreichend war, die Titansäure in Lösung zu halten, ohne dafs jedoch das reduzierte Oxyd dadurch oxydiert wurde. Im Hals des Kolbens safs ein Gummistopfen, durch den ein Einleitungsrohr und ein kleiner Scheidetrichter ging. Während über der Flüssigkeit dauernd eine Wasserstoffatmosphäre vorhanden war, wurde schwach erwärmt, bis alles Zink gelöst war, hierauf liefs man die Lösung abkühlen; im ganzen dauerte die Operation etwa eine Stunde. Sodann führte man einen Überschufs von Ferrisulfat durch den Scheidetrichter ein und liefs dann sogleich kaltes, frisch destilliertes Wasser nachfliefsen, bis der Kolben bis zum Hals gefüllt war. Schliefslich gofs man den Kolbeninhalt in einen Literkolben mit mehr kaltem destillierten Wasser und titrierte die Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganat.

In der folgenden Tabelle sind die nach diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

[1] Peters und Moody, *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* 12, 367.

[2] Gooch, *Amer. Chem. Journ.* 7, 283.

Tabelle 1.

Titansulfatlösung in ccm	$KMnO_4$ in ccm	Angew. TiO_2 in g	Gef. TiO_2 in g	Fehler in g
30	6.50	0.0520	0.0523	+0.0003
30	6.52	0.0520	0.0524	+0.0004
30	6.45	0.0520	0.0519	−0.0001
30	6.50	0.0520	0.0523	+0.0003
30	6.48	0.0520	0.0521	+0.0001
30	6.42	0.0520	0.0518	−0.0002
30	6.50	0.0520	0.0523	+0.0003

In Tabelle 2 sind ähnliche Versuche zusammengestellt, bei denen gröfsere Titansäuremengen zur Anwendung kamen.

Tabelle 2.

Titansulfatlösung in ccm	$KMnO_4$ in ccm	Angew. TiO_2 in g	Gef. TiO_2 in g	Fehler in g
25	19.95	0.1596	0.1599	+0.0003
25	19.93	0.1596	0.1598	+0.0002
25	19.95	0.1596	0.1599	+0.0003
25	19.90	0.1596	0.1595	−0.0001
25	19.95	0.1596	0.1599	+0.0003
25	19.95	0.1596	0.1599	+0.0003
25	19.90	0.1596	0.1595	−0.0001
25	19.85	0.1596	0.1591	−0.0005
25	19.95	0.1596	0.1599	+0.0003
25	19.88	0.1596	0.1594	−0.0002
25	19.95	0.1596	0.1599	+0.0003
25	19.95	0.1596	0.1599	+0.0003

Diese Versuche zeigen, dafs es möglich ist, Titansäure mit Hilfe von Zink in einem kleinen Kolben zu reduzieren und erfolgreich zu bestimmen, wenn man die Reduktion in einer Wasserstoffatmosphäre ausführt, einen Überschufs von Ferrisulfat hinzufügt und die entstehende, dem Titan äquivalente Ferrosalzmenge mit Kaliumpermanganat titriert. Der Faktor für metallisches Eisen, dividiert durch 0.689 gibt den Faktor für Titandioxyd.

Zum Schlusse wünsche ich Herrn Professor F. A. Gooch für Rat und Unterstützung bei dieser Untersuchung meinen Dank auszusprechen.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Dezember 1907.

Zur Chemie des Schwefelstickstoffes.

Von

H. Wölbling.

Schwefelstickstoff N_4S_4 ist im Laufe der letzten Jahrzehnte wiederholt Gegenstand interessanter Untersuchungen[1] gewesen, ohne dafs bisher Aufklärung auf diesem Gebiete erreicht ist. Zersetzlichkeit und Schwerlöslichkeit der Reaktionsprodukte gestalten die Arbeiten mit N_4S_4 äufserst mühevoll und haben in Verbindung mit den Unannehmlichkeiten des üblen Geruches und der Gesundheitsschädlichkeit manche Untersuchung vorzeitig zum Abschlufs gebracht.

Im Folgenden gebe ich die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen mit N_4S_4 wieder, die vor allem durch die Gewinnung eines wasserstoffhaltigen Reduktionsproduktes von Bedeutung sind. Die Versuche haben inzwischen durch eine auf meine Anregung unternommene Arbeit von K. Rötgers[2] eine Erweiterung erfahren und werden hinsichtlich der H-Verbindung von mir fortgesetzt.

N_4S_4 bildet mit vielen Halogenverbindungen fast momentan schön gefärbte Additionsprodukte, wenn die Komponenten in Form der Lösung in CCl_4 oder C_6H_6 vereinigt werden. Die in dieser Weise reagierenden Halogenverbindungen gehören meist indifferenten, zwischen Metallen und Nichtmetallen stehenden Elementen, wie Ti, Zr, Sb, Sn an. Bemerkenswert ist dabei, dafs bei Sn und Sb nur Halogenverbindungen der höheren Valenzform derartige Additionsprodukte bilden, während $SnCl_2$, $SbCl_3$ und ebenso auch $AsCl_3$ dies nicht tun. Auch mit PCl_3, sowie mit orga-

---

[1] Laurent, *Compt. rend.* **29**, 557. — Fordos und Gelis, *Compt. rend.* **31**, 702. — Demarçay, *Compt. rend.* **91**, 854. — Schenk, *Ann.* **290**, 177. — Andreocci, *Atti d. R. Acc. d. Lincei* **5**, 254. — Muthmann und Clever bzw. Seitter, *Ber.* **29**, 340 bzw. **30**, 627. — Ruff, *Ber.* **37**, 1595 u. **38**, 549 u. 2659.

[2] K. Rötgers, Inaug.-Dissert., Berlin 1908.

nischen Halogenverbindungen C_2H_5Br, $C_2H_4Br_2$, und mit Phosgen und Benzylchlorid verband sich Schwefelstickstoff nicht. Als Lösungsmittel eignet sich am besten Kohlenstofftetrachlorid; Benzol und Chloroform zeigen zum Teil störende Nebenreaktionen.

$N_4S_4.TiCl_4$.

$TiCl_4$ erzeugt in Schwefelstickstofflösungen momentan einen flockigen, amorphen Niederschlag von braunroter Farbe, der an feuchter Luft bald gelb wird und sich allmählich vollständig zersetzt. Zwecks Darstellung werden zur siedenden Lösung von 4 g N_4S_4 in CCl_4 5 g $TiCl_4$ nach Verdünnung mit CCl_4 hinzugegeben. Der braune Niederschlag setzt sich schnell zu Boden und läfst sich von der überstehenden Flüssigkeit, welche durch weiteren $TiCl_4$-Zusatz nicht mehr getrübt wird, durch Dekantieren trennen. Alsdann filtriert man unter Ausschlufs feuchter Luft und wäscht mit CCl_4 aus. Getrocknet wurde im Vakuumexsiccator. Das hygroskopische Reaktionsprodukt liefs sich in gut verschlossenen Gefäfsen unzersetzt aufbewahren. Mit Wasser, Kalilauge, Salpetersäure reagiert die neue Verbindung äufserst lebhaft, häufig unter Feuererscheinung und brauner Rauchentwickelung. Von Salzsäure und auch von Alkohol wird sie augenblicklich, aber in ruhiger Reaktion und ohne merkliche Erwärmung zersetzt und färbt sich dabei gelb. Die Titanverbindung ist im Gegensatz zu N_4S_4 selbst nicht explosiv; angezündet brennt sie mit blauer Flamme und hinterläfst einen weifsen Rückstand. Beim Erwärmen färbt sie sich oberhalb 100° dunkler und zersetzt sich später, ohne zuvor zu schmelzen. Qualitativ bestand der Körper aus Ti, Cl, N, S. Die S-Bestimmung liefs sich durch Oxydation zu Schwefelsäure mit Hilfe von starker Salpetersäure bewirken. Titan wurde aus einer ebensolchen Lösung auf dem Wege der Ammoniakfällung bestimmt. Da der Stickstoff beim Erwärmen mit Alkalien quantitativ als Ammoniak abgespalten wurde, so wurde die Substanz mit Kaliumhydroxyd destilliert und der Stickstoff aus dem entwickelten Ammoniak bestimmt. Zur Chlorbestimmung wurde mit Soda-Salpetermischung geschmolzen und aus der ausgelaugten angesäuerten und filtrierten Lösung AgCl gefällt. Da nun Reinigung des in allen Lösungsmitteln kaum löslichen Körpers durch Umkrystallisieren nicht möglich war, so war die Darstellung eines reinen Produktes nur dadurch erreichbar, dafs unter Benutzung absolut reiner, wasserfreier Stoffe N_4S_4 im kleinen Überschufs blieb. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Analyse.

Berechnet für $N_4S_4 \cdot TiCl_4$:	34.2% S	14.9% N	37.9% Cl	12.9% Ti
Gefunden I:	33.0 „ S	13.9 „ N	37.6 „ Cl	13.1 „ Ti
„ II:	33.8 „ S	14.6 „ N	38.0 „ Cl	13.2 „ Ti

Die Verbindung stellt demnach ein Additionsprodukt von N_4S_4 mit $TiCl_4$ vor, das wieder leicht in seine Komponenten zerfällt; denn der gelbe Körper, welcher sich beim Eintragen in Alkohol oder Salzsäure bildet, ist Schwefelstickstoff, wie aus Schmelzpunktsbestimmung und Analyse hervorging.

$N_4S_4 . SbCl_5$.

Bei Zusatz von $SbCl_5$ entsteht in Lösungen von Schwefelstickstoff sofort ein voluminöser, amorpher Niederschlag von scharlachroter Farbe. Zur Reindarstellung des in organischen Lösungsmitteln fast unlöslichen Produktes wurden 2 g N_4S_4 in mäfsig warmem CCl_4 gelöst und mit einer stark verdünnten Lösung von 5 g $SbCl_5$ in viel CCl_4 unter Umrühren versetzt. Nach dem Absitzen wurde die fast entfärbte Flüssigkeit abdekantiert und das abfiltrierte Reaktionsprodukt mit CCl_4 gewaschen. Der luftbeständige Körper wird von Wasser, Salzsäure, Schwefelwasserstoff in der Kälte kaum angegriffen. Beim Erwärmen mit Alkohol tritt langsame Zersetzung unter Bildung von Äthylsulfid ein. Selbst gegen konzentrierte Salpetersäure zeigt sich der Körper merkwürdig beständig. Beim Erhitzen mit Kalilauge tritt schnelle Zersetzung unter Entwickelung von Ammoniak ein, und mit Ammoniak selbst reagiert der Körper zischend unter Bildung von Antimonsäure, NH_4Cl und Ammoniumpolythionaten.

$N_4S_4 \cdot SbCl_5$ ist brennbar, jedoch nicht explosiv. Ein charakteristischer Schmelzpunkt ist nicht vorhanden. Oberhalb 140° tritt langsame Zersetzung ein.

Die Analyse ergab:

I:	11.2% N	25.3% Sb	26.6% S	36.3% Cl
II:	11.3 „ N	25.4 „ Sb		36.8 „ Cl
berechnet für $N_4S_4 \cdot SbCl_5$:	11.7 „ N	25.0 „ Sb	26.5 „ S	36.8 „ Cl.

Der Körper stellt demnach eine Verbindung von N_4S_4 mit $SbCl_5$ vor, die jedoch im Gegensatz zur beschriebenen Titanverbindung nicht nur additionell, sondern unter Eingriff in den N_4S_4-Kern vor sich gegangen sein mufs. Eine Spaltung in die Kom-

ponenten liefs sich bei der aufserordentlich beständigen Verbindung nicht ausführen.

$(N_4S_4)_2 \cdot SnCl_4$.

Auch mit $SnCl_4$ bildet N_4S_4 gleichviel, in welchen Mengen die Komponenten in Reaktion gebracht werden, nur eine Verbindung. Dieselbe ist ebenfalls amorph und kaum löslich in irgend einem Lösungsmittel. Zur Reindarstellung mufste daher, wie früher, verfahren werden, indem abgesehen von der Anwendung reiner Präparate, die Bildung von Oxychloriden vermieden wurde. Aus 2 g N_4S_4, in ca. 300 ccm CCl_4 gelöst, wurden nach Zusatz von 4 g $SnCl_4$ ca. 5 g der neuen Verbindung gewonnen. Der abfiltrierte, rein gewaschene und im Vakuum getrocknete Körper war von bordeauxroter Farbe, in seinem Verhalten dem oben beschriebenen Antimonkörper vielfach ähnlich. Von Ammoniak wird der Körper jedoch erst in der Wärme zersetzt. Gegen Stofs und Reibung ist die Verbindung unempfindlich, angezündet brennt sie lebhaft. Beim Erhitzen auf 160° tritt Zersetzung in einen weifsen Rückstand und ein gelbes Destillat ein, das bei 200° lebhaft Gas entwickelt. Bei längerem Liegen zersetzt sich der Körper auch an trockener Luft unter Entwickelung von SO_2.

Die Analyse ergab:

I:	17.3 % N	40.3 % S	18.6 % Sn	22.6 % Cl
II:	17.6 „ N	40.8 „ S	18.3 „ Sn	23.0 „ Cl
Ber. für $(N_4S_4)_2 \cdot SnCl_4$:	17.8 „ N	40.7 „ S	18.9 „ Sn	22.6 „ Cl.

N_4S_4 und S_2Cl_2.

Durch Erhitzen von fein verteiltem Schwefelstickstoff mit einem Gemisch von Schwefelchlorür und Chloroform hatte Demarçay die Verbindung N_3S_4Cl Thiotrithiazylchlorid erhalten, jedoch nie in reiner Form. Muthmann und Seither schlagen daher vor zur Darstellung fein verteilten Schwefelstickstoff mit Acethylchlorid am Rückflufskühler zu erhitzen. Ich konnte nach diesem Verfahren, das noch dazu bei nicht vorsichtigem Erhitzen explosionsartigen Zersetzungen ausgesetzt ist, kein reines N_3S_4Cl gewinnen. Bei der geringen Löslichkeit von N_4S_4 und erst recht von N_3S_4Cl in Acethylchlorid ist die Gefahr zu grofs, dafs unzersetzter N_4S_4 von oberflächlich gebildetem N_3S_4Cl überzogen und so vor Reaktion geschützt wird. Es schien mir vorteilhaft zu sein, Demarçay folgend, zur Darstellung Schwefelstickstofflösungen zu benutzen. Während mit

Benzol- oder Chloroformlösungen aber kein reines Produkt zu erzielen war, wurde die Absicht mit CCl_4-Lösungen unschwer erreicht. Das erhaltene Produkt war wasserlöslich und bestand aus 62.0 % S, 20.2 % N, 17.5 % Cl entsprechend den theoretischen Werten 62.3 % S, 20.5 % N, 17.2 % Cl.

Es genügt zur Darstellung eine Lösung von Schwefelstickstoff in CCl_4 mit der theoretischen Menge S_2Cl_2 am Rückflufskühler 2 Stunden zu erhitzen und mit CCl_4 das Produkt gut auszuwaschen.

In benzolischen Lösungen entstehen unter sonst gleichen Verhältnissen braune amorphe Flocken, die nach der Analyse die Zusammensetzung $N_4S_5Cl_2$ wohl = $N_4S_4 \cdot SCl_2$ hatten mit 55.6 % S, 25.0 % Cl, 19.1 % N. Nur bei Anwendung eines sehr grofsen Überschusses von S_2Cl_2 entsteht auch in Benzollösungen etwas N_3S_4Cl, doch nie in reiner Form.

Bei der Verwendung von Schwefelstickstoff-Chloroformlösungen war früher ein amorpher Körper als Verunreinigung beobachtet worden. Durch Variierung der Versuche konnte ich feststellen, dafs die Beimengung verhältnismäfsig um so geringer wird, je gröfser der Überschufs von S_2Cl_2 ist, während mit der theoretisch notwendigen kleinen Menge S_2Cl_2 fast gar kein N_3S_4Cl erhalten wird. Vielmehr setzte die rote Lösung einen weifsen Niederschlag ab, der zu drei Vierteln aus NH_4Cl und nebenbei aus S und Polythionaten bestand.

Die Angaben über N_3S_4Cl wurden bestätigt gefunden. Zu erwähnen ist noch, dafs N_3S_4Cl durch NH_3 in ähnlicher Weise unter Rückbildung von N_4S_4 zersetzt wird, wie dies von ANDREOCCI bei $N_4S_4Cl_4$ beobachtet wurde. Nebenbei entsteht ein Gemenge von Ammoniumsalzen. Piperidin reagiert mit N_3S_4Cl sehr lebhaft. Das nicht einheitliche Reaktionsprodukt, welches nur wenig Thiodipiperidin enthielt, ist schwierig zu verarbeiten. Beim Erhitzen mit Alkohol wird N_3S_4Cl in kurzer Zeit vollständig zersetzt. Aus der roten Lösung scheidet sich die Hälfte des vorhandenen Schwefels in gelblichen Nadeln ab, Ammoniumsalze entstehen nur in sehr geringer Menge, und in der Lösung läfst sich Äthylsulfid durch Geruch und Mercurichloridfällung nachweisen.

N_4S_4 und S_2Br_2.

Nach MUTHMANN und CLEVER entsteht N_3S_4Br, wenn man 2 g N_4S_4 und 10 g S_2Br_2 mit CS_2 12 Stunden stehen läfst. Ich habe wiederholt auf diesem Wege nur Produkte mit 41.5—42.1 % Br

und 41.5—42.9% S erhalten, was einer Zusammensetzung N_4S_5Br entspricht. Das Gleiche ergab sich beim Arbeiten mit Benzollösungen, während aus CCl_4-Lösungen eine Verbindung mit 30.5% Br 50.5% S erhalten wurde, die in ihren Eigenschaften der MUTHMANNschen Verbindung (mit 51.2% S, 32.0% Br und 16.8% N nach der Theorie) für N_3S_4 Br ähnelt.

N_4S_4 und Se_2Cl_2.

Selenchlorür bewirkt bei Zusatz zu Schwefelstickstofflösungen zunächst analog dem Verhalten von S_2Cl_2 keine Fällung. Bei längerem Erhitzen schieden sich jedoch dunkle Krusten eines festen Körpers ab, der, je nachdem CS_2 oder CCl_4 Lösungsmittel war, schon äufserlich Verschiedenheit zeigte. Das Mengenverhältnis von N_4S_4 zu Se_2Cl_2 war dabei für die Reaktion ohne Einflufs.

Durch Einwirkung von 8 g mit CCl_4 verdünntem Selenchlorür auf eine Kohlenstofftetrachloridlösung von 4 g N_4S_4 entstanden bei 24stündigem Erhitzen am Rückflufskühler 6 g einer olivfarbenen, amorphen Verbindung mit grünen, metallisch-glänzenden Bruchstellen. Der Körper zeigte sich gegen Luft, Wasser, Salzsäure, Chlor und Schwefelwasserstoff ziemlich beständig und wurde von Salpetersäure und Kaliumhydroxydlösung stürmisch zersetzt, auch mit Ammoniak tritt lebhafte Reaktion ein. In Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff völlig unlöslich, zerfällt er beim Erhitzen mit Anilin oder Benzaldehyd. Die Verbindung ist weder brennbar noch explosiv. Sie schmilzt nach voraufgegangenem Sintern bei 167. Beim Kochen mit Alkalihydroxyden wird der Stickstoff in Form von Ammoniak abgespalten. Die Produkte verschiedener Herstellung waren nicht völlig gleich, vielmehr anscheinend durch Selen infolge Feuchtigkeitzutrittes etwas verunreinigt. Eine Reinigung war indes auf keine Weise möglich. Die Analysen ergaben daher schwankende Resultate:

I.	27.0%	S	16.3%	Cl	12.9%	N	45.0%	Se
II.	29.0	S	16.6	Cl	13.0	N	41.6	Se
III.	29.7	S	—		13.2	N	38.7	Se

Trotz der schwankenden Analysen berechnet sich aus diesen Zahlen für S : N : Se : Cl das Verhältnis von annähernd 2 : 2 : 1 : 1, was zur Formel $N_4S_4.Se_2Cl_2$ führt. Die Zusammensetzung dieser Verbindung verlangt nach Berechnung:

31.0% S 17.2% Cl 13.5% N 38.3% Se.

Ersetzt man CCl_4 als Lösungsmittel durch CS_2, so entsteht ein lockeres schwarzbraunes Pulver, das gegen Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich und auch im übrigen sehr reaktionsfähig ist. Mit KOH, HNO_3, NH_3 erfolgen stürmische Reaktionen, Wasser führt Zersetzung in eine selenfreie Lösung und Selenschwefel herbei. Die Lösung zeigt ähnliche Reaktionen wie N_3S_4Cl. Schon beim Erhitzen auf 100° findet unter Sintern und Rotfärbung Zersetzung statt.

N_4S_4 und H_2S.

Beim Einleiten von H_2S in eine benzolische Schwefelstickstofflösung färbt sich die Lösung zunächst unter starker Absorption von H_2S blutrot. Bald darauf tritt unter Ausscheidung schwefelgelber Krystallnadeln vollständige Entfärbung ein. Der Niederschlag besteht aus Ammoniumpolysulfiden, worüber Rötgers Näheres berichtet. An der Luft entwickeln die Krystalle starken Geruch nach NH_3 und H_2S. Sie zersetzen sich schnell unter Hinterlassung weifser Ammoniumsalze.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf N_4S_4.

Bei Einwirkung von ätherischem Ammoniak auf N_4S_4 war früher eine weifse sublimierbare Verbindung erhalten worden, von welcher nähere Angaben fehlen. Beim Erhitzen von N_4S_4 mit alkoholischem Ammoniak auf 100° im Druckrohr erhielt ich unter Entfärbung der Flüssigkeit weifse, wasserlösliche Krystalle, welche sich nach Analyse und Verhalten als Ammoniumthiosulfat erwiesen.

Gefunden:	42.8 % S	19.0 % N.
Berechnet für $(NH_4)_2S_2O_3$:	43.2 % S	18.9 % N.

N_4S_4 und $SnCl_2$.

Versuche, N_4S_4 mit $SnCl_2$ zu kombinieren, verliefen, wie erwähnt, resultatlos. Eine alkoholische Lösung von Zinnchlorür bewirkt jedoch in einer warmen benzolischen Lösung von N_4S_4 Reduktion. Bei Zusatz der Zinnchlorürlösung wird eine ca. 60° warme Schwefelstickstofflösung momentan entfärbt; darauf nach etwa einer halben Minute tritt plötzlich stürmisches Aufwallen ein und es fallen glänzende, gelbliche Blättchen aus, welche sich schnell zu Boden setzen. Man dekantiert die Flüssigkeit schnell ab, bringt den Niederschlag aufs Filter und wäscht die Benzollösung mit Alkohol fort. Alsdann wird

das Reaktionsprodukt zur Entfernung noch beigemengter Zinnverbindungen mit kalter, stark verdünnter Salzsäure kurze Zeit behandelt, filtriert, mit Wasser und später mit Alkohol gewaschen und bei 80° getrocknet. Bei längerer Berührung mit Wasser oder Salzsäure wird der Körper unter Rotfärbung und SO_2-Entwickelung angegriffen. Die Ausbeute war schwankend und betrug im günstigsten Fall 50 % des angewandten Schwefelstickstoffs. Während der wasser- bzw. salzsäurelösliche Teil des Reaktionsproduktes nach Analyse und Verhalten sich als Zinnammoniumchlorid erwies, war die neue Verbindung frei von Zinn und Chlor. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich, in Toluol wenig löslich. Aus Amylalkohol liefs sie sich mit Verlust umkrystallisieren. Am besten krystallisiert man aus Piperidin um, wo im Gegensatz zu N_4S_4 mit dieser Verbindung erst bei starker Erwärmung Reaktion erfolgt. 4 g Piperidin vermögen bei gewöhnlicher Temperatur 1 g des neuen Körpers ohne Erwärmung zu lösen. Man fällt den Körper aus der schwach violettgefärbten Lösung nach dem Filtrieren durch Zusatz von Alkohol und erhält so kleine glänzend weifse Krystalle, welche bei Betrachtung mit dem Nicol orientiert auslöschen und daher hexagonal oder tetragonal sind. Der Körper ist weder brennbar noch explosiv. Bei 152° schmilzt er unter Bräunung und Gasentwickelung. Schon beim Erhitzen auf 80—100° tritt eine schwache Rotfärbung der vorher schneeweifsen Krystalle ein, ohne dafs indes eine Änderung von Smp. oder Zusammensetzung zu konstatieren ist. Ammoniak oder Kalilauge greift den Körper in der Kälte nicht an, in der Wärme wird N als NH_3 abgespalten. Konzentrierte Salzsäure zersetzt ihn unter Entwickelung von SO_2. Mit HNO_3 vom spez. Gew. = 1.4 übergossen, bleibt er kurze Zeit unverändert, um dann plötzlich unter Feuererscheinung stürmisch zu reagieren. Beim Einleiten von Chlorgas in eine Aufschlämmung des Körpers in CCl_4 findet Lösung statt, dabei tritt Geruch nach Chlorschwefel auf. Brom verhält sich ähnlich, während Jodlösung ohne Einwirkung ist.

Die Analyse des Körpers ergab:

67.5 % S   29.3 % N   2.6 % H   1.3 % C.

Berechnet für NSH: 68.1 % S   29.8 % N   2.1 % H.

Hieraus geht hervor, dafs der Kohlenstoffgehalt nur von einer Beimengung (wahrscheinlich eingeschlossenes Piperidin) herrühren

kann; zieht man eine entsprechende Menge Wasserstoff ab, so ergibt sich das Atomverhältnis N:S:H = 1:1:1 und als empirische Formel NSH. Wie die Bildung von Stanniammoniumchlorid bei der Darstellung vermuten läſst, dürfte bei der Darstellung der N_4S_4-Komplex unter Ammoniakbildung gespalten sein. Nähere Untersuchungen sind im Gange, um die Molekulargröſse zu ermitteln und die Konstitution festzustellen. So findet unter anderem mit Benzaldehyd bei 150° Kondensation unter Abspaltung von Wasser statt.

Berlin, Chemisches Laboratorium der kgl. Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Januar 1908.

Über das elektrochemische Verhalten des Silbers und seiner Oxyde. I.

Von

R. Luther und F. Pokorný.

Mit 3 Figuren im Text.

1. Einleitung.

Gelegentlich einer begonnenen Untersuchung über das photochemische Verhalten des Silberoxyds und Silbersuperoxyds, sowie deren Verwendung in Photoketten ergab sich für uns die Notwendigkeit, die Natur der verschiedenen Silberoxyde etwas näher kennen zu lernen, was ja auch vom technischen Standpunkt von Interesse ist, da neuerdings wiederholt die Verwendung von Silberoxyden in der positiven Elektrode alkalischer Akkumulatoren vorgeschlagen ist.

Eine Durchsicht der Literatur[1] in dieser Richtung ergab keine sehr reichhaltige Ausbeute. Insbesondere über das elektromotorische Verhalten der Silberoxyde, sowie über die Eigenschaften des eigentlichen Superoxyds AgO konnten wir so gut wie nichts finden. Ferner interessierte uns speziell die Frage, ob bei der elektrolytischen Oxydation des metallischen Silbers, resp. bei der Redukion des Silberoxyds Andeutungen für das Auftreten von Suboxyd vorhanden sind.

In der Literatur fanden sich folgende für uns wesentliche Angaben:

Bei der elektrolytischen Oxydation von gelöstem Silbernitrat resp. -sulfat entsteht an Platinanoden nur ein Superoxyd.[2] Dessen empirische Zusammensetzung ist angenähert: Ag_7NO_{11}, resp. $Ag_{14}S_2O_{24}$.[3]

[1] Eine recht vollständige Literaturzusammenstellung findet sich bei M. Bose, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 237.

[2] M. Bose, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 237.

[3] E. Mulder u. J. Heringa, *Rec. Pays-Bas* **15** (1896), 1. 235. — E. Mulder, *Rec. Pays-Bas* **16** (1897), 57; **17** (1898), 57; **18** (1899), 91; **19** (1900), 115.

Diese Superoxyde sind Verbindungen von normalem Silbersuperoxyd AgO mit Silbersalzen einer Oxyschwefel- resp. Oxysalpetersäure (MULDER l. c.). Es sind Verbindungen eines höheren Silberoxyds mit gewöhnlichem Silbersulfat resp. Silbernitrat.[1] Es sind Silbersalze einer Silberperoxyd-Salpetersäure.[2] Die analytisch gefundenen Silbersalze sind nur adsorbiert.[3]

Bei der anodischen Oxydation von metallischem Silber in Schwefelsäure entsteht ein Superoxyd.[4] Bei der anodischen Oxydation von Silber in Alkalilösung erfolgt bei 1.18 Volt (gegen H_2 in derselben Lösung) Oxydbildung, dann tritt bei 1.63 Volt Sauerstoffentwickelung ein.[5]

Die E.M.K. von Ag, Ag_2O, H_2 ist bisher direkt nicht gemessen worden. LEWIS findet auf indirektem Wege + 1.168 Volt.[6] Die E. M. K. von Silbersuperoxyd(?) gegen Silberoxyd (?) wird zu 0.15 Volt angegeben.[7] Das „normale“ Superoxyd AgO direkt darzustellen ist bisher nicht gelungen.[8]

2. Plan und Methode der Untersuchung.

Es handelte sich für uns einerseits darum, die verschiedenen in der Literatur beschriebenen Superoxyde zu identifizieren, andererseits darum, ihre Zusammensetzung resp. ihre Oxydationsstufe, sowie ihr elektrochemisches Verhalten wenigstens angenähert festzustellen. Eine direkte Analyse war mit Sicherheit nicht gut ausführbar, da es aus verschiedenen Gründen schwer fällt, eine genügende Menge Material von sicher gleichförmiger Zusammensetzung zu erhalten.

Wir verwandten aus verschiedenen Gründen eine neuerdings zu ähnlichen Zwecken wiederholt benutzte indirekte Analysenmethode,[9] die auf der Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes beruht, und die auf unseren Fall angewandt in folgendem besteht. Eine

---

[1] S. TANATAR, *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 331; vergl. auch O. ŠULC, *Z. anorg. Chem.* 24 (1900), 305.

[2] M. BERTHELOT, *Compt. rend.* 90 (1880), 653.

[3] M. BOSE, l. c.

[4] F. WÖHLER, *Lieb. Ann.* 146 (1868), 375.

[5] A. COEHN und Y. OSAKA, *Z. anorg. Chem.* 34 (1903), 86.

[6] *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1906), 465; vergl. auch R. ABEGG u. A. J. COX, *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 1.

[7] A. L. MARSH, Ref. im *Jahrb. f. Elektrochem.* 9 (1902), 430.

[8] DAMMER, II 2, S. 771.

[9] Vergl. z. B. J. ZEDNER, *Z. f. Elektrochem.* 11 (1905), 809; 12 (1906), 463. — O. FAUST, ebend. 13 (1907), 414. — F. FÖRSTER, ebend. 13 (1907), 414.

bekannte Menge Silber wird anodisch in Alkalilauge mit konstanter Stromstärke oxydiert, und gleichzeitig die Anodenspannung in Abhängigkeit von der durchgegangenen Elektrizitätsmenge bestimmt. Solange ein und derselbe Anodenvorgang stattfindet, bleibt die Anodenspannung nahezu unverändert. Sobald aber alles Silber verbraucht ist, und ein neuer Elektrodenvorgang einsetzt, steigt die Anodenspannung fast plötzlich auf den Wert, der diesem zweiten Elektrodenvorgang zukommt usw. Aus der Elektrizitätsmenge, die bis zum Eintreten eines derartigen plötzlichen Potentialanstieges durchgeschickt werden mufs, kann man natürlich leicht die Oxydationsstufe des entstandenen Oxyds finden, vorausgesetzt, dafs sich kein freier Sauerstoff bildet. Dasselbe Verfahren kann natürlich auch bei der Reduktion von Oxyden und Superoxyden des Silbers anwenden.

Ein ähnliches Verfahren wandten wir zur Bestimmung unserer Silbermenge an. Um eine möglichst dünne Silberschicht zu haben, benutzten wir platinierte und durch Glühen mit Platingrau überzogene Platinelektroden, die im Cyankalibade galvanisch versilbert waren. Aus der Gewichtsdifferenz hätte man die Menge des nur wenige Milligramm betragenden Silbers nur ungenau bestimmen können, ebensowenig aus der Elektrizitätsmenge beim Versilbern, da die Anwesenheit von Luftsauerstoff — wodurch bekanntlich ein Defizit an Silber entsteht — nur schwer auszuschliefsen ist.[1] Wir chlorierten daher unseren Silberniederschlag nach gutem Auswaschen anodisch in verdünnter Salzsäure und mafsen die Elektrizitätsmenge, die bis zum Eintritt eines plötzlichen Potentialanstiegs (von Ag-AgCl auf Pt—Cl_2) verbraucht wird.[2] Zur Kontrolle wurde das entstandene Chlorsilber in derselben Weise reduziert: Die hierzu erforderliche Elektrizitätsmenge war praktisch gleich der zum vollständigen Chlorieren erforderlichen.

Die durchgegangene Elektrizitätsmenge wurde in unseren Versuchen nicht mittels eines Voltameters, sondern aus Stromstärke mal Zeit bestimmt. Da die Stromstärke in unseren Versuchen

[1] Vergl. P. Farup, *Z. f. Elektrochem.* 8 (1902), 569.

[2] Das anodisch entstehende Silberchlorid ist schieferfarben. Der Potentialanstieg tritt selbst bei dünnen Silberschichten und geringen Stromdichten nach gelegentlichen älteren Versuchen des einen von uns, dann ein, wenn etwa 97—98 % des Silbers in AgCl verwandelt sind. Es bildet sich das bekannte beständige „Photochlorid". Dieser kleine Fehler von ein paar Prozent spielt bei unseren angenäherten Messungen keine Rolle.

praktisch konstant war, so wurde neben der Elektrodenspannung nur noch die Zeit gemessen. Da die Chlorierungen und Dechlorierungen mit demselben Galvanometer ausgeführt wurden, wie die eigentlichen Oxydations- und Reduktionsversuche, so brauchte der Strommesser nur in sich geeicht zu sein. Um eine Vorstellung von den verwendeten Silbermengen zu haben, bestimmten wir indes auch den Skalenwert in Milliampères.

Die Versuchsanordnung ist nach obigem von selbst gegeben. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 10 Volt Spannung. Der Strom in den Arbeitszellen wurde mittels eines Rheostaten von etwa 10 000 Ohm in den meisten Versuchen auf 1.00 Milliampère (= 92.6 Teilstriche des verwendeten Drehspulengalvanometers) gehalten. Es wurden meistens zwei Zellen hintereinandergeschaltet, also meistens zwei Versuche gleichzeitig ausgeführt. Die Arbeitselektroden bestanden aus versilberten, vorher mit Platingrau bedeckter Platinelektroden. Der Querschnitt der Normalprojektion (beiderseitig gerechnet) betrug etwa 4 qcm. Mittels einer Normalelektrode konnte die jeweilige Elektrodenspannung bestimmt werden. Als Normalelektrode diente bei den Chlorierungen und Dechlorierungen, die in verdünnter Salzsäure geschahen, eine Hg—HgCl-Elektrode. Für die eigentlichen Oxydationen und Reduktionen in norm.-Natronlauge diente als Vergleichselektrode eine Hg—HgO-Elektrode, ebenfalls in norm.-Natronlauge. Zur Messung der Spannung diente der übliche Kompensationsapparat mit Pt—Ir-Gefälldraht, Capillarelektroskop als Nullinstrument und Westonelement als Spannungsnormale.

Die Hg—HgO norm.-NaOH-Elektrode erwies sich nach einiger Zeit als sehr konstant. Sie wurde mit der Wasserstoffelektrode ebenfalls in norm.-NaOH verglichen. Bei 25.0° ergab die Kette Hg, HgO norm.-NaOH, H_2 0.927 Volt. Sämtliche weiter angegebenen Werte sind mittels dieses Wertes auf die Wasserstoffelektrode in norm.-NaOH bezogen. Ein + Zeichen bedeutet, daſs die betreffende Elektrode positiv gegen die Wasserstoffelektrode ist. Das Vorzeichen der E.M.K. ist auch in anderer Weise kenntlich gemacht.

3. Anodische Oxydation von Silber in norm.-NaOH.

Nachdem die Elektroden in der beschriebenen Weise versilbert, chloriert und wieder reduziert waren, wurden sie gründlich ausgewaschen; zum Schluſs standen sie längere Zeit in wiederholt gewechselter norm.-Natronlauge. Die Natronlauge bei diesen und den

folgenden Operationen war aus metallischem Natrium hergestellt, un sie möglichst frei von CO_2 und oxydablen organischen Substanzei zu erhalten.

Die Elektroden wurden hierauf in die Elektrolysezellen gebrach und mit derselben Stromstärke, die beim Chlorieren verwand

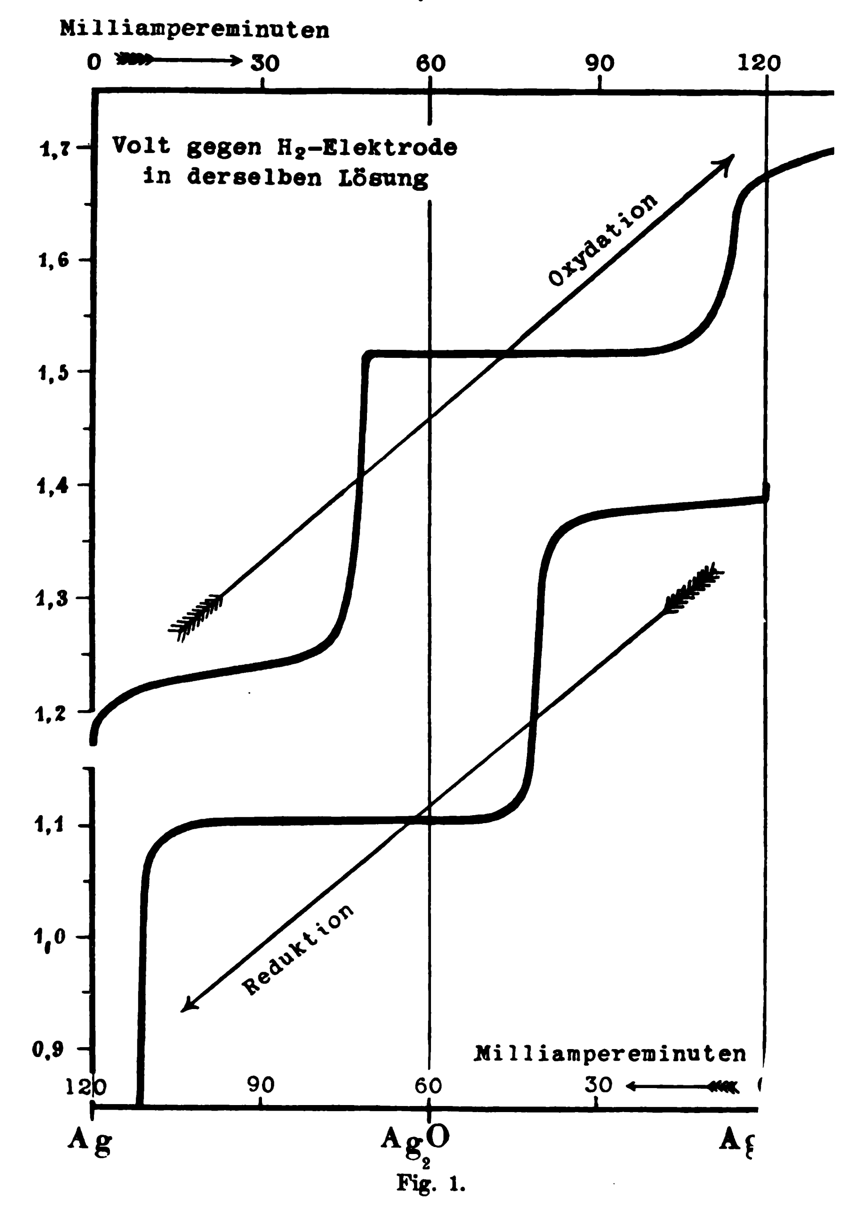


Fig. 1.

worden war, d. h. sehr nahe gleich 1.00 Milliampère, anodisch oxydiert. Als Gegenelektroden dienten kleine Platinbleche. Durch eine eingeschobene Glasplatte wurden die an dieser Elektrode entwickelten Gase verhindert zur Arbeitselektrode zu gelangen.

Von den sehr zahlreichen unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuchen sollen hier und im folgenden nur je ein typischer angeführt werden. Das ausführliche Versuchsmaterial soll später veröffentlicht werden.

In Fig. 1 sind die Ergebnisse einer Oxydation von Silber in norm.-NaOH, sowie der Reduktion der entstandenen Oxyde dargestellt. Die Abszissenachse ist so reduziert, dafs die anfängliche Silbermenge 60 Milliampèreminuten entspricht. Wie die Kurven zeigen, verlaufen beide Vorgänge in zwei Stufen. Sauerstoff entwickelt sich sichtbar erst, wenn die Anodenspannung über etwa 1.7 Volt gestiegen ist. Man darf daher aus dem Verlauf der Kurven auf die Zusammensetzung der entstehenden resp. verschwindenden Oxyde schliefsen.

Aus der Lage der vertikalen Kurventeile läfst sich nun mit grofser Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs metallisches Silber anodisch primär zu Silberoxyd Ag_2O, und dafs dieses dann weiter zu Silbersuperoxyd AgO oxydiert wird. Bei der Reduktion verlaufen dieselben Vorgänge in umgekehrter Richtung.

Derartige Schlüsse werden aber durch die starke „Hysteresis", die sich in dem Nichtzusammenfallen der Oxydations- und Reduktionskurve äufsert, unsicher gemacht. Um einer erforderlichen Extrapolation die experimentelle Grundlage zu geben, stellten wir daher Versuche mit geringerer Stromdichte an.

Die Veringerung der Stromdichte wurde einerseits durch „Formieren" der Silberelektroden, andererseits durch Anwendung einer geringeren Stromstärke erzielt. Das Formieren geschah dadurch, dafs die Oxydation zu AgO und die Reduktion zu $Ag_{met.}$ in der oben beschriebenen Weise an derselben Elektrode mehrfach wiederholt wurde. Hierdurch mufste die Oberfläche des Silbers aufgelockert werden, und die Stromdichte sinken. Die Zeitspannungskurven, die jedesmal aufgenommen wurden, ergaben in der Tat bei jedem neuen Zyklus eine gegenseitige Annäherung des Oxydations- und Reduktionszweiges.

Fig. 2 zeigt eine Oxydations- und Reduktionskurve mit halber Stromstärke und Elektroden, die viermal oxydiert und wieder reduziert waren. (Die Kurven sind wieder auf Ag = 60 Milliampère-

minuten umgerechnet; der Silbergehalt wurde durch Chlorieren und Dechlorieren sowohl vor wie nach dem Versuche bestimmt.)

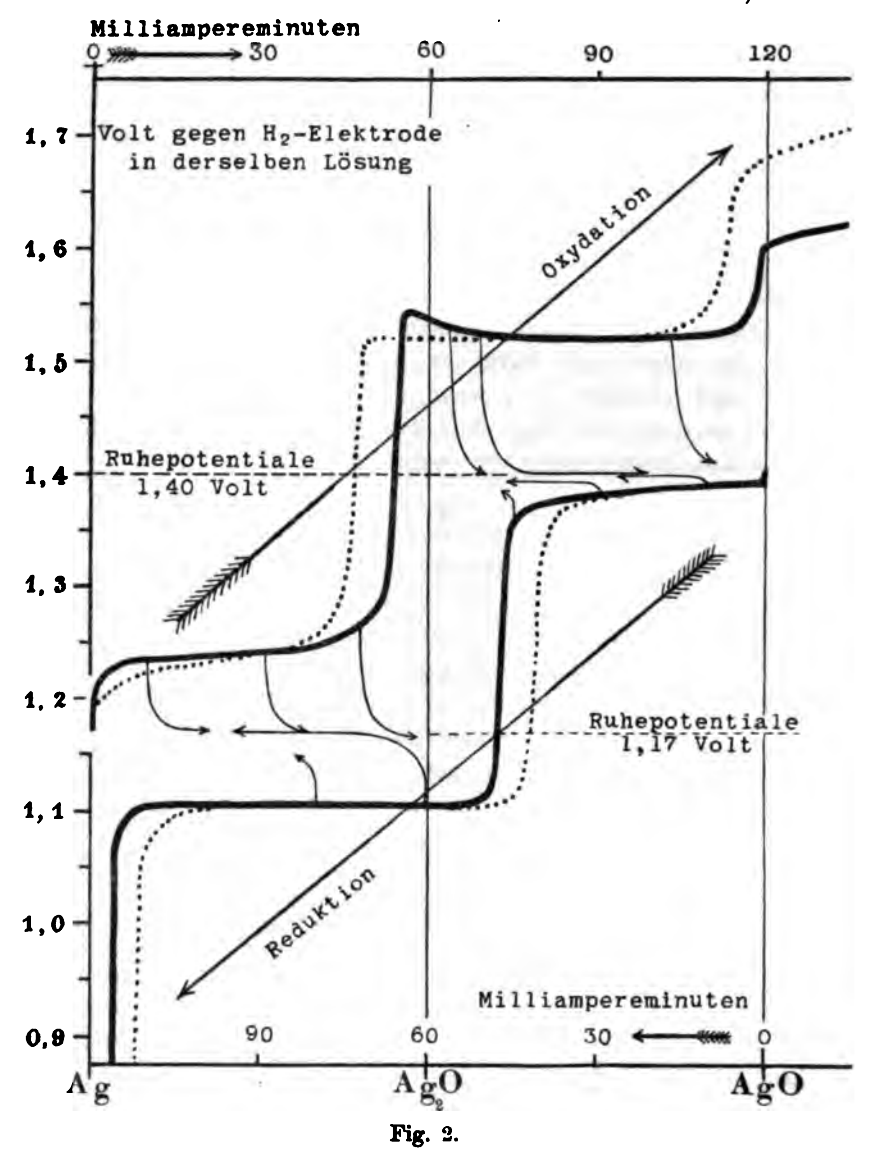


Fig. 2.

Vergleicht man diese beiden Kurven mit denen auf Fig. 1, so sieht man sofort die bessere gegenseitige Annäherung der beiden vertikalen Stücke. Die Kurven aus Fig. 1 sind des besseren Vergleiches wegen ebenfalls auf dieser Figur punktiert eingetragen.

Man hat mithin sicher das Recht zu extrapolieren und anzunehmen, dafs bei sehr kleinen Stromdichten der Spannungsanstieg und der Spannungsabfall praktisch vollständig zusammenfallen würden, und zwar genau bei der Zeit von 60 Minuten. Dies würde einer Zusammensetzung des einen Oxyds von Ag_2O und einer des anderen von AgO entsprechen. Unsere Versuche ergeben also, dafs die anodische Oxydation von metallischem Silber in Alkalilauge zunächst quantitativ zu Silberoxyd Ag_2O führt, welches dann weiter quantitativ zu Silbersuperoxyd AgO oxydiert wird. Umgekehrt wird AgO zunächst zu Ag_2O, und dann dieses zu $Ag_{met.}$ reduziert.

4. Ruhepotentiale.

Dafs die zusammengehörigen horizontalen Teile der Kurven tatsächlich sowohl bei der Oxydation, wie bei der Reduktion ein und demselben Elektrodenvorgang entsprechen, dafs mit anderen Worten die Elektrodenvorgänge umkehrbar sind, geht auch aus den Elektrodenspannungen im stromlosen Zustand hervor. Während der Oxydation und Reduktion wurde der Strom wiederholt abgestellt und das Abklingen der Polarisation gemessen. In Fig. 2 sind diese Versuche gekennzeichnet durch gekrümmte Pfeile, die sich von den Kurven abzweigen.

Wie ersichtlich, nähern sie sich in den horizontalen Stücken von beiden Seiten je einem bestimmten Wert, der auch mit dem Anfangswert der Oxydations- bzw. Reduktionskurve zusammenfällt.

Aus den Versuchen ergeben sich folgende Zahlen, bei denen die Pole der entsprechenden offenen Elemente durch die Vorzeichen angedeutet sind:

$$+ \text{Ag}, \text{Ag}_2\text{O}, \text{n.NaOH} - \text{n.NaOH}, \text{H}_2, \text{Pt} - = 1.170 \text{ Volt}$$
$$+ \text{Pt}, \text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}_2\text{O}_2, \text{n.NaPH} - \text{n.NaOH}, \text{H}_2, \text{Pt} - = 1.40 \text{ Volt}$$

und hieraus;

$$+ \text{Ag}, \text{Ag}_2\text{O}_2, \text{n.NaOH} - \text{n.NaOH}, \text{H}_2\text{Pt} - = 1.285 \text{ Volt}$$ [3]
$$+ \text{Pt}. \text{Ag}_2\text{O}_2, \text{Ag}_2\text{O}, \text{n.NaOH} - \text{n.NaOH}, \text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag} - = 0.23 \text{ Volt}.$$

Dieser letzte Wert stimmt nur schlecht mit dem entsprechenden Wert von Marsh (l. c.) überein; es ist jedoch aus dem kurzen

---

[1] Über den Wassergehalt sagen unsere Versuche nichts aus. Die verschiedenen Oxydationsstufen sind der Einfachheit als Anhydride geschrieben.

[2] A. Coehn und Y. Osaka, *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 86, haben bei ihrer Untersuchung die Oxydation von Ag_2O zu AgO nicht bemerkt.

[3] Berechnet nach R. Luther u. D. Wilson, *Z. phys. Chem.* **34** (1900), 488.

Referat in dem Jahrbuch f. Elektrochemie nicht zu ersehen, unter welchen Bedingungen er erhalten wurde.

Sämtliche obigen Werte sind, wie experimentell festgestellt wurde, von der Konzentration des OH'-Ions praktisch unabhängig. Dies entspricht vollkommen den theoretischen Erwartungen, denn in den chemischen Gleichungen, die die Gesamtvorgänge der obigen Elemente ausdrücken, kommt das OH'-Ion nicht vor.

5. Die Silbersuperoxyde von Mulder und Wöhler.[1]

Von zahlreichen Forschern, am eingehendsten von E. Mulder (z. T. in Gemeinschaft mit J. Heringa), sind die Superoxyde untersucht worden, die sich bei der Elektrolyse gelöstem Silbernitrat resp. Silbersulfat anodisch ausscheiden. Wir wollen sie im folgenden kurz als Muldersche Superoxyde oder „Peroxysalze" bezeichnen. Ferner erhält man nach Wöhler ein Silbersuperoxyd durch Verwendung einer Silberanode in verdünnter Schwefelsäure.

Diese nach den von den Autoren gegebenen Vorschriften hergestellte Superoxyde wurden wiederholt mit Wasser und Natronlauge gewaschen und hierauf mit bestimmter Stromstärke in n-NaOH reduziert. In Fig. 3 ist je eine Reduktionskurve von Wöhlerschem Peroxyd, Mulderschem „Peroxysulfat" und „Peroxynitrat" dargestellt. Die Kurven sind nach einem sofort anzugebenden Verfahren auf gleiche Silbermengen reduziert.

Wie ersichtlich erfolgt die Reduktion in 3 Stufen.[2] Da die Reduktion schliefslich zu metallischem Silber führt, so war es sehr wahrscheinlich, dafs die beiden untersten Stufen ebenso wie in den alkalischen Versuchen den beiden Übergängen:

$$2\,AgO + H_2O + 2\ominus = Ag_2O + 2\,OH' \text{ und}$$
$$AgO + H_2O + 2\ominus = 2\,Ag_{met.} + 2\,OH'$$

entsprechen. Dies wird nahezu sichergestellt durch den Vergleich der Ruhepotentiale in diesen Stufen. Verschiedene Versuche ergaben, dafs diese Ruhepotentiale nicht sehr konstant sind, immerhin genügend konstant, um einen Vergleich zu ermöglichen.

---

[1] Die Prüfung von Silberperoxyd, das durch Einwirkung von Ozon auf metallisches Silber entsteht, gelang bisher nicht zur Zufriedenheit, da das Silber nie vollständig durchoxydiert war. Vergl. Brodie, *Phil. Trans.* 162 (1872), 435.

[2] Die in der Figur 3 auftretenden Zacken und Knicke sind eine Erscheinung, die auch bei alkalischen Oxydationen und Reduktionen manchmal beobachtet wird.

Wir fanden (bezogen auf H_2 in derselben Lösung) im Mittel für ie Übergänge:

Höchste — mittlere Stufe	+ 1.57	Volt	(1.55—1.60),
Mittlere — niedrigste „	+ 1.41	„	(1.39—1.43),
Niedrigste Stufe — Metall	+ 1.17	„	(1.15—1.18).

Diese Werte sind, wie experimentell gefunden wurde, wieder ıabhängig von der OH'-Konzentration.

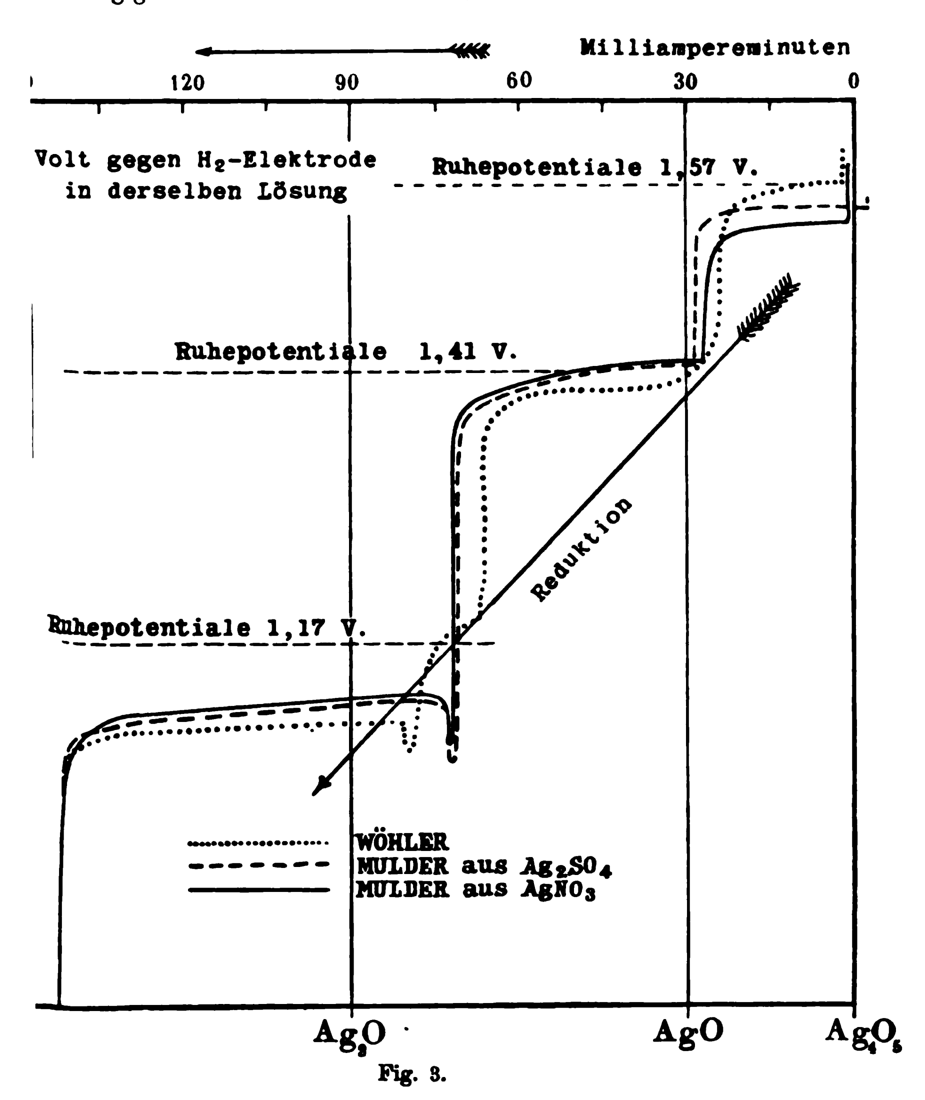


Fig. 3.

Vergleicht man die letzten beiden Mittelwerte mit den Zahlen auf Seite 297 für die Übergänge von Superoxyd in Oxyd und von Oxyd in Metall i. e. 1.40 und 1.17, so ist wohl die Übereinstimmung genügend, um diese beiden Stufen als identisch mit den entsprechenden in alkalischer Lösung anzusehen.

Die WÖHLER-MULDERschen Superoxyde sind also von dem Superoxyd AgO verschieden, sind sauerstoffreicher und werden kathodisch primär zu AgO reduziert. Das fast vollständige Zusammenfallen der drei Kurven zeigt ferner, dafs es sich unabhängig von der speziellen Art der Darstellung [1] und dem Anion des Silbersalzes um ein und dasselbe Superoxyd handelt, was mit der Auffassung von M. BOSE übereinstimmen würde.[2] Die von MULDER und anderen in ihren Präparaten gefundenen Mengen von NO_3 resp. SO_4 stammen daher wohl, wie auch M. BOSE annimmt, von adsorbierten resp. okkludierten Salzen resp. Säuren.

6. Zusammensetzung des Wöhler-Mulderschen Superoxyds.

Dies könnte man finden, wenn man den Silbergehalt der benutzten Präparate kennen würde. Es war ursprünglich beabsichtigt, die Menge des am Ende des Versuches reduzierten Silbers durch Chlorieren und Dechlorieren zu bestimmen. Diese Bestimmungen mifslangen sämtlich, da das reduzierte Silber so schwammig ist und so schlecht an der Elektrode haftet, dafs grofse Anteile bei der geringsten Bewegung der Elektrode abfallen. Wir mufsten uns daher damit begnügen, die Länge des letzten horizontalen Teiles, der dem Übergang $Ag_2O - Ag_{met.}$ entspricht, auf die Länge des entsprechenden Kurventeiles in den Reduktionskurven Fig. 2 zu reduzieren, also auf 70 Milliampèreminuten zu bringen. Dies Verfahren erscheint um so berechtigter, als die Länge gerade dieses Stückes nahezu unabhängig von der Stromdichte ist.

Auf diese Weise ist die Fig. 3 erhalten und es ist aus ihr zu ersehen, dafs die Bruttozusammensetzung etwa der Formel Ag_4O_5 entspricht. Ein ähnliches Verhältnis von Silber zu Sauerstoff geht auch aus den Analysen von MULDER und HERINGA, ŠULC und

[1] Die Darstellung ist übrigens keineswegs prinzipiell verschieden, denn bei der WÖHLERschen Methode geht vermutlich zunächst Silber in Lösung, worauf die Lösung — ebenso wie bei MULDER — elektrolytisch oxydiert wird.

[2] Durch die ungenügende Definition der $H^{\cdot}$-Konzentration (vergl. w. u. S. 308) sind diese Versuche indes nicht so beweiskräftig, wie der Autor annimmt.

TANATAR hervor. Natürlich macht die obige Bruttoformel keinen Anspruch auf Genauigkeit.

Mit einer gewissen Annäherung läfst sich diese Bruttoformel noch weiter auflösen. Vergleicht man nämlich nicht die Kapazitäten der Vorgänge $Ag_2O - Ag$, sondern die Vorgänge $AgO - Ag_2O$ in den Figg. 2 und 3 und wählt zum Vergleich speziell die Oxydationskurve in Fig. 2 (weil hier die Stromdichte keinen Einflufs hat), so ergibt sich, dafs das MULDER-WÖHLERsche Superoxyd nach Behandeln mit Natronlauge aus einem Gemenge eines höheren Superoxyds ($AgO_{1.43}$ oder sehr nahe Ag_2O_3)[1] mit überschüssigem Silberoxyd Ag_2O besteht. Die auf diese Weise gefundene Zusammensetzung läfst sich durch die empirische Formel ausdrücken:

$$3\,Ag_2O_3 + Ag_2O.$$

Der Einfachheit wegen wollen wir im folgenden das Peroxyd, das aus dem MULDER-WÖHLERschen durch Einwirkung von Alkalilauge entsteht, mit der Formel Ag_2O_3 bezeichnen. Das in den Formeln vorkommende überschüssige Silberoxyd stammt in Übereinstimmung mit den Ausführungen von M. BOSE wahrscheinlich aus den adsorbierten resp. okkludierten Silbersalzen.

In jedem Falle spricht aber die Tatsache, dafs die WÖHLER-MULDERschen Superoxyde auch nach dem Behandeln mit NaOH ihre Oxydationskapazität nicht wesentlich ändern, für die Deutung TANATARS und BOSES, und gegen die Auffassung MULDERS. Nach MULDER sollen die Silberperoxyde aus Verbindungen von AgO mit Silberoxydsalzen einer hypothetischen Oxysalpeter- resp. Oxyschwefelsäure bestehen. Nach dem Behandeln mit Natronlauge müfsten aber diese Verbindungen nur noch aus einem Gemenge von AgO und Ag_2O bestehen, da die Natriumsalze der „Oxysäuren" jedenfalls leichtlöslich anzunehmen sind, und die Oxydationskapazität der höchsten Stufe müfste daher kleiner werden resp. bei längerem Auswaschen ganz verschwinden.

Über die Konstitution der Silbersuperoxyde wissen wir zurzeit nur wenig. Es können à priori ebensogut Oxyde des höherwertigen Silbers, wie Oxygenide[2] oder Peroxydate[3] des einwertigen Silbers sein.

[1] Etwas weniger gut stimmt die Formel Ag_3O_4.

[2] R. LUTHER und N. SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 777.

[3] G. BREDIG, *Z. f. Elektrochem.* 12 (1906), 581. Es ist nicht unmöglich, dafs die unbeständigen Silbersauerstoffverbindungen, die durch Einwirkung von H_2O_2, [M. BERTHELOT, *Compt. rend.* 90 (1880), 653,] und S_2O_8'', [MARSHALL, *Journ.*

Sowohl das elektrochemische Verhalten, wie verschiedene qualitative Beobachtungen über das Verhalten gegen Säuren, HCl und H_2O_2 sprechen indes zugunsten der ersten Auffassung. Danach würde es sich um Oxyde des ein-, zwei- resp. dreiwertigen Silbers handeln, und die Konstitutionsformeln wären zu schreiben:

Oxyd	I. Superoxyd	II. Superoxyd
$Ag - O - Ag$	$O = Ag$	$O = Ag - O - Ag = O$

Dafs es sich im letzten Fall tatsächlich um eine chemische Verbindung handelt und nicht etwa um okkludierten Sauerstoff, oder Ozon, geht aus mehreren Wahrscheinlichkeitsgründen hervor. (Vergl. auch w. S. 304). Erstens ist die Kapazität der höchsten Oxydationsstufe viel zu grofs für eine gewöhnliche Gasbeladung, zweitens sind die Ruhepotentiale zu konstant; endlich sprechen auch die Beobachtungen von M. Bose gegen diese Annahme.

Gegen die Annahme einer Gasbeladung sprechen auch die folgenden Versuche.

7. Nichtbildung von Ag_2O_3 aus AgO bei der elektrolytischen Oxydation alkalischer Lösung.

Die Tatsache, dafs Ag_2O_3 in alkalischer Lösung zunächst zu AgO reduziert wird, liefs es möglich erscheinen, auch in alkalischer durch längere anodische Oxydation von AgO zu Ag_2O_3 zu gelangen.

Es wurden deshalb wiederholt die Oxydationsversuche Fig. 1 noch längere Zeit fortgesetzt, nachdem schon alles Silber in AgO verwandelt war. Es entwickelte sich Sauerstoff, und die Anodenspannung betrug bei den von uns verwandten Stromdichten rund 1.7 Volt, hätte also genügt, um das gesuchte Superoxyd entstehen zu lassen. Die Zeit betrug mindestens ebensoviel, wie zur vollständigen Oxydation von Ag zu AgO erforderlich gewesen war.

Wurde dann der Strom unterbrochen, so sank die Elektrodenspannung rasch und erreichte in 10—15 Minuten den Wert 1.42 Volt, später 1.40 Volt. Dies ist genau die Spannung einer AgO — Ag_2O-Elektrode. Irgendein Haltepunkt bei 1.57 Volt wurde nicht beobachtet.

Hieraus folgt die Nichtbildung von Ag_2O_3 aus AgO in alkalischer Lösung; diese Versuche machen es aber auch unwahrschein-

---

Chem. Soc. 59 (1891), 771,] auf Silbersalze entstehen Peroxydate sind (nach Analogie mit dem von Bredig und Antropoff hergestellten Merkuriperoxydat).

lich, dafs es sich um eine Gasbeladung handelt; denn zur Ausbildung einer solchen wäre ja genügend Gelegenheit gewesen.

8. Elektromotorisches Verhalten des Wöhler-Mulderschen Superoxyds in saurer Lösung.

Eine Reihe willkommener Bestätigungen der bisherigen Behauptungen, sowie einige weitere bemerkenswerte Beziehungen ergeben die folgenden Versuche.

Ein Mulderches Präparat wurde in 0.5 n. $\frac{H_2SO_4}{2}$ gegen eine Hg, Hg_2SO_4-Elektrode ebenfalls in 0.5 n. $\frac{H_2SO_4}{2}$ gemessen. Diese Merkurosulfatelektrode war sorgfältig bei anderer Gelegenheit mit der H_2-Elektrode ebenfalls in 0.5 n. $\frac{H_2SO_4}{2}$ verglichen worden und zeigte bei 25° gegen sie eine Spannungsdifferenz von + 0.744 Volt. Mittels dieses Wertes sind die folgenden Messungen auf die Wasserstoffelektrode in derselben Lösung umgerechnet.

Das Muldersche Superoxyd zeigte gegen H_2	1.78 Volt
Die Elektrode wurde einige Minuten kathodisch mit 1 Milliampère reduziert. Die Elektrodenspannung sank hierbei auf	1.76 Volt
Nach Stromunterbrechung stieg sie in wenigen Minuten wieder auf	1.78 Volt
Hierauf wurde die Elektrode aus der Schwefelsäure genommen, in NaOH gewaschen und in NaOH gegen die Hg, HgO-Elektrode gemessen. Sie gab gegen H_2 in derselben Lösung in Übereinstimmung mit früheren Zahlen	1.57 Volt
Hierauf wurde die Elektrode mehrfach mit H_2SO_4 gewaschen und wieder in 0.5 n. $\frac{H_2SO_4}{2}$ gemessen . . .	1.78 Volt

In Parallelversuchen verblieb die Elektrode über eine Stunde in NaOH; trotzdem erreichte die Spannung in der Säure in wenigen Minuten ihren alten Wert von etwa 1.78 Volt.

Diese Versuche sind in mancherlei Hinsicht für unsere Zwecke von Bedeutung. Erstens zeigen sie wieder, dafs durch Behandeln mit Alkali die Mulder-Wöhlerschen Superoxyde keine wesentliche Änderung ihrer elektrochemischen Eigenschaften erleiden, zweitens

bringen sie weitere Gegengründe gegen die Annahme, dafs die E.M.K. des Mulder-Wöhlerschen Superoxyds durch okkludierten Sauerstoff oder Ozon vorgetäuscht wird. Die H-Ionabhängigkeit der E.M.K. sowohl einer Sauerstoff- wie einer Ozonelektrode ist nämlich dieselbe, wie die einer H_2-Elektrode.[1] Die E.M.K. der Wasserstoff-Sauerstoffkette und der Wasserstoff-Ozonkette bleiben daher beim Übergang aus saurer in alkalische Lösung unverändert, während die Superoxydelektrode in saurer Lösung eine merklich gröfsere E.M.K. gegen H_2 in derselben Lösung zeigt, als in alkalischer.[2]

Die Beobachtung, dafs die E.M.K. der Superoxyd-Wasserstoffkette in saurer und alkalischer Lösung verschieden ist, scheint auf den ersten Anblick der Behauptung anf Seite 299 zu widersprechen. Der Widerspruch löst sich indes sofort, wenn man beachtet, dafs die dort behauptete Unabhängigkeit nur für den Fall gilt, dafs das feste Superoxyd bei seiner elektromotorischen Betätigung wieder eine feste Phase liefert. In alkalischer Lösung ist diese feste Phase, wie wir gesehen haben, AgO. In saurer Lösung kann aber natürlich leicht das Löslichkeitsprodukt

$$L = (Ag^{\cdot\cdot}).(OH')^2$$

nicht erreicht sein, und die obige Unabhängigkeit daher nicht mehr gelten. Es ist aber vor allem fraglich, ob in saurer Lösung die Reduktion von Ag_2O_3, ebenso wie in alkalischer Lösung zu dem zweiwertigen Silber führt, oder ob nicht vielmehr direkt einwertiges Silber gebildet wird.

Im letzteren Fall würde die Gleichung des elektromotorisch wirksamen Vorganges lauten:

$$Ag_2O_3 + 2H_2 = 2Ag^{\cdot} + 2OH' + H_2O$$

und die E.M.K. der Superoxyd-Wasserstoffkette (in gemeinsamer Lösung) würde nach folgender Formel von der Konzentration der gelösten Stoffe abhängig sein:

$$E = E_0 + \frac{RT}{4} \ln \frac{1}{(Ag^{\cdot})^2 (OH')^2} = E_0 - \frac{RT}{2} \ln (Ag^{\cdot})(OH'), \qquad (A)$$

(E_0 ist der Wert der E.M.K. für den Fall, dafs $(Ag^{\cdot}).(OH') = 1$ ist.)

---

[1] L. Gräfenberg, *Z. f. Elektrochem.* 8 (1902), 297; *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 355. — R. Luther und J. Inglis, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 203.

[2] Ferner ist zu beachten, dafs bekanntlich eine etwaige Ozonbeladung durch Alkali sicher zerstört worden wäre. Brodie, l. c. — R. Luther und J. Inglis, l. c. — L. Gräfenberg, l. c.

Bei gegebener H-Ionkonzentration, mithin gegebener OH-Ionkonzentration, müfste also, falls die Reduktion tatsächlich direkt bis zu $Ag^{\cdot}$ führt, auch die E.M.K. von der Konzentration des Silberions abhängig sein. Wenn dagegen bei der elektromotorischen Betätigung primär das zweiwertige Silber gebildet wird, so dürfte die E.M.K. auf eine Änderung der Ag-Ionkonzentration nicht reagieren. Um dies zu prüfen, stellten wir folgenden mehr qualitativen Versuch an.

Eine Mulderische Superoxydelektrode wurde in verdünnter 0.5 norm.-Schwefelsäure wiederholt gewaschen und in 0.5 n. $\frac{H_2SO_4}{2}$ gegen die Merkurosulfatelektrode gemessen: $+ Ag_2O_3$, 0.5 n. $\frac{H_2SO_4}{2}$ — 0.5 n. $\frac{H_2SO_4}{2}$, H_2 — = 1.78 Volt

Hierauf wurde dieselbe Superoxydelektrode in derselben Schwefelsäure, die aber mit Ag_2SO_4 gesättigt war, gemessen; vorher war sie einige Male mit dieser silberhaltigen Schwefelsäure gewaschen worden.

$+ Ag_2O_3$, Ag_2SO_4 ges., 0.5 n. $\frac{H_2SO_4}{2}$ — 0.5 n. $\frac{H_2SO_4}{2}$, H_2 — = 1.74 V. (B)

Hierauf wurde die Elektrode wieder mit silberfreier Schwefelsäure gewaschen und wie oben in dieser gemessen. Sie ergab wieder . . . . 1.78 Volt

Wieder in gesättigter saurer Ag_2SO_4-Lösung ergab sie 1.74 „

In saurer halb mit Ag_2SO_4 gesättigter Lösung gab sie 1.75 „

Alle Operationen müssen recht rasch vorgenommen werden, da das Superoxyd in saurer Lösung allmählich unter Gasentwickelung zersetzt wird. Die Zahlen machen mithin keinen Anspruch auf grofse Genauigkeit. Immerhin zeigen sie, dafs die E.M.K. auf die Ag-Ionkonzentration im erwarteten Sinne reagiert, und dafs daher bei der Reduktion des Mulderschen Superoxyds in saurer Lösung direkt Silberion entsteht. Schon diese mehr qualitativen Versuche machen es daher wahrscheinlich, dafs die Elektrode umkehrbar arbeitet, und dafs mithin den in saurer Lösung gefundenen Werten eine reelle Bedeutung zukommt. Der hohe Wert der E.M.K., der einem starken Oxydationsvermögen entspricht, erklärt daher auch die Bildung von Ozon aus Ag_2O_3 und Säure. Indes bedarf diese Reaktion noch eines detaillierteren Studiums, insofern als die E.M.K. der Superoxyd-Ozonkette von der H-Ionkonzentration ab-

hängig sein mufs.[1] Dafs die gefundene E.M.K. tatsächlich eine reelle Bedeutung hat, und dafs bei der elektromotorischen Betätigung in saurer Lösung primär $Ag^{\cdot}$ entsteht, geht auch aus einer indirekten Berechnung der im Versuch (B) gefundenen E.M.K. hervor, die sich auf eine numerische Auswertung der Formel (A) stützt.

Wir gehen aus von dem Wert 1.49 Volt, der sich für die Kette Ag_2O_3, Ag_2O, H_2 berechnen läfst.[2] Dieser Wert entspricht dem Wert von E in der Formel (A) für den Fall, dafs Ag_2O fest als Bodenkörper vorhanden ist, dafs also das Produkt $(Ag^{\cdot})(OH')$ gleich dem Löslichkeitsprodukt ist. Nach Böttger[3] ist aber bei 19° das Löslichkeitsprodukt $(Ag^{\cdot}).(OH') = 1.5.10^{-8}$. Setzen wir diese Werte in die Formel (A) ein, so erhalten wir:

$$1.49 = E_0 + 0.0289 \log 1.5.10^{-8}, \text{ d. h. } E_0 = 1.26 \text{ Volt.}$$

Die Formel (A) nimmt daher die Gestalt an:

$$E = 1.26 \text{ V} - 0.0289 \log.(Ag^{\cdot}).(OH'). \qquad \text{(C)}$$

Um die E.M.K. im Versuch (B) zu berechnen, müssen wir die dort verwendeten OH'- und $Ag^{\cdot}$-Konzentrationen kennen.

Nehmen wir an, dafs die Konzentration des H-Ions in $^1/_2$-norm. Schwefelsäure = 0.27 ist,[4] und dafs die Dissoziationskonstante des Wassers bei Zimmertemperatur $= 0.6.10^{-14}$ ist, so finden wir $(OH') = 10^{-13.625}$.

Die Konzentration des Ag-Ions wurde auf zwei unabhängigen Wegen bestimmt. W. v. Heyggendorff[5] fand:

$$+Ag, Ag_2SO_4, 0.5\ K_2SO_4, Hg_2SO_4, Hg - \quad = 0.02 \text{ Volt.}$$

Da die E.M.K. von Elementen mit gesättigten Lösungen krystallwasserfreier Bodenkörper unabhängig vom Lösungsmittel ist,[6]

---

[1] Wie aus einer Gegenüberstellung der Formel (A) S. 304 und den Formeln von Gräfenberg, l. c. und Luther und Inglis, l. c. hervorgeht.

[2] Aus

$$Ag_2O_3 + H_2 = 2AgO + H_2O + 2F\cdot 1.57 \text{ Voltcoulomb}$$
$$2AgO + H_2 = Ag_2O + H_2O + 2F\cdot 1.41 \quad \text{"}$$
$$Ag_2O_3 + 2H_2 = Ag_2O + 2H_2O + 4F\cdot x \quad \text{"}$$
$$\text{ergibt sich } x = \frac{2\cdot 1.57 + 2\cdot 1.41}{4} = 1.49 \text{ Volt.}$$

Vergl. R. Luther, *Zeitschr. phys. Chem.* **36** (1901), 385.

[3] W. Böttger, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 521. Vergl. ferner die Literaturzusammenstellung bei G. N. Lewis, l. c.

[4] Vergl. R. Luther, *Z. f. Elektrochem.* **13** (1907), 294.

[5] Das Verteilungsgleichgewicht der Ionen, Dissertat., Leipzig 1904.

[6] Vergl. R. Luther, *Z. f. Elektrochem.* **8** (1902), 493.

so gilt dieser Wert auch für 0.5 norm.-Schwefelsäure als Lösungsmittel. Die Hg_2SO_4-Elektrode in 0.5 n. $\frac{H_2SO_4}{2}$ war bei anderer Gelegenheit mit der Normalkalomelelektrode sorgfältig verglichen worden. Wenn die Flüssigkeitspotentialdifferenz nach der Methode von N. BJERRUM[1] eliminiert wird, so ergibt sich der Wert:[2]

$$+\,Hg,\ Hg_2SO_4,\ 0.5\,\frac{H_2SO_4}{2}\ -o-\ n.\,KCl,\ HgCl,\ Hg\ - \quad = 0.402\ \text{Volt},$$

und hieraus:

$$+\,Ag,\ Ag_2SO_4,\ 0.5\,\frac{H_2SO_4}{2}\ -o-\ n.\,KCl,\ HgCl,\ Hg\ - \quad = 0.422\ \text{Volt}.$$

LEWIS (l. c.) berechnet aus eigenen Versuchen ebenfalls nach Elimination der Flüssigkeitskette (was durch das Symbol —o— ausgedrückt ist):

$$+\,Ag,\ n.\,Ag^{\cdot},\ -o-\ n.\,KCl,\ HgCl,\ Hg\ - \quad = 0.515\ \text{Volt}.$$

Aus den letzten beiden Werten berechnet sich die Konzentration des Ag-Ions einer gesättigten Lösung von Ag_2SO_4 in $^1/_2$-norm. Schwefelsäure zu $10^{0.058:(0.422-0.515)} = 0.025$ Mol. pro Liter. Wir haben diese etwas indirekt gefundene Zahl kontrolliert, indem wir direkt eine Konzentrationskette maſsen. Wir fanden:

$$+\,Ag,\ 0.1\,n.\,AgNO_3,\ n.\,KNO_3,\ 0.5\,\frac{H_2SO_4}{2},\ Ag_2SO_4,\ Ag\ - \quad = 0.046\ \text{V}.$$

(Um Verschiedenheiten der beiden Silberelektroden zu eliminieren, wurden sie während des Versuches vertauscht.)

Vernachlässigen wir die Potentialdifferenz zwischen $AgNO_3$ und KNO_3, und setzen die andere Flüssigkeitskette = 0.022 Volt, so erhalten wir für die reine Konzentrationskette den Wert 0.024 Volt. Nehmen wir ferner an, daſs 0.1 n. $AgNO_3$ zu 82 % dissoziiert ist, so erhalten wir als Konzentration des Ag-Ions 0.031 in genügender Übereinstimmung mit dem anderen Wert. Setzen wir nun endlich die gefundenen Werte:

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **53** (1905), 428.

[2] Direkt gefunden wurde (alle Flüssigkeiten bei 25.0°):

$$+\,Hg,\ Hg_2SO_4,\ 0.5\,\frac{H_2SO_4}{2},\ ^1/_2\ \text{ges.}\ KCl,\ n.\,KCl,\ HgCl,\ Hg\ - \quad 0.386\ \text{Volt}$$

$$+\,Hg,\ Hg_2SO_4,\ 0.5\,\frac{H_2SO_4}{2},\ ^1/_1\ \text{ges.}\ KCl,\ n.\,KCl,\ HgCl,\ Hg\ - \quad 0.394\ \text{„}$$

$(Ag^{\cdot})$ im Mittel $= 0.028$ Mol. pro Liter,
(OH') $= 10^{-13.625}$ „ „ „

in die Gleichung (C) Seite 306 ein, so erhalten wir für die E.M.K. der im Versuch (B) gemessenen Kette den Wert 1.70 Volt, während direkt gefunden wurde 1.74 Volt.

In Anbetracht des grofsen Umweges, auf dem die berechnete Zahl erhalten wurde, erscheint die Übereinstimmung als genügend, um den Schlufs zu bestätigen, dafs bei der elektromotorischen Betätigung des MULDERschen Superoxyds in saurer Lösung umkehrbar Ag-Ion gebildet wird.[1]

Dieser Schlufs ist insofern interessant, als er es wahrscheinlich macht, dafs umgekehrt bei der elektrolytischen Bildung dieses Superoxyds das in der Lösung vorhandene Ag-Ion direkt zu dem Superoxyd oxydiert wird. Sehr erwünscht wäre es für uns, unsere Schlüsse durch Bestimmung des Bildungspotentials des Superoxyds kontrollieren zu können. Die Messungen von M. BOSE (l. c.) sind hierzu nicht verwendbar, da leider die Konzentration des OH- resp. H-Ions in den verwendeten „neutralen" Lösungen nicht genügend definiert ist. Im Gang befindliche Versuche mit definierter und systematisch variierten Konzentrationen von $Ag^{\cdot}$ und $H^{\cdot}$ sprechen bisher dafür, dafs tatsächlich die anodische Bildung des Superoxyds direkt aus dem Ag-Ion erfolgt.

9. Knallgaskette.

LEWIS (l. c.) hat aus dem Dissoziationsgleichgewicht $Ag_2O \rightleftarrows 2\,Ag + {}^1/_2\,O_2$ und der E.M.K. der Kette Ag, Ag_2O, H_2 die E.M.K. der Knallgaskette berechnet. Den Wert für die $Ag-H_2$-Kette wurde hierbei von ihm auf einem ziemlichen Umwege abgeleitet. Wir haben versucht, diesen Wert direkt zu bestimmen.

Die Ag, Ag_2O-Elektroden in NaOH zeigen indes bei längerem Stehen ein zeitliches Verhalten, das ganz genaue Messungen unmög-

[1] Dagegen beweist die angenäherte Übereinstimmung noch nicht die Richtigkeit der zu Ag_2O_3 angenommenen Zusammensetzung des Superoxyds. Führt man nämlich ganz ähnliche Rechnungen unter der Voraussetzung durch, dafs dem MULDERschen Superoxyd ein Individuum von der Zusammensetzung Ag_3O_4 resp. Ag_4O_5 (vergl. S. 301) zugrunde liegt, so berechnet sich die E.M.K. des Versuches (B) zu 1.72 resp. 1.73 Volt. Alle diese Zahlen liegen so nahe bei einander, dafs erst sorgfältigere Messungen eine Entscheidung bringen können. Wegen der Zersetzlichkeit des Superoxyds wird man am besten bei tieferen Temperaturen arbeiten.

lich macht; es liegen Andeutungen vor, dafs es sich um die Bildung von Ag_4O handelt.

Immerhin stimmen die Anfangswerte sowohl in norm.-NaOH, wie in 0.1 norm.-NaOH unter sich und miteinander innerhalb weniger Millivolt überein. Der Mittelwert aller Bestimmungen bei 25.0° ist 1.172 Volt.

Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem überein, der bei den elektrolytischen Versuchen erhalten wurde. Es mag noch bemerkt werden, dafs bei den elektromotorischen Versuchen das Silber sowohl kompakt, wie möglichst fein verteilt angewandt wurde, ohne dafs indes ein merklicher Unterschied auftrat. Der von LEWIS für fein verteiltes Silber gefundene Wert ist 1.168, stimmt also mit unserem recht gut überein.

Für die Kette Ag, Ag_2O, O_2 berechnet LEWIS aus seinen Dissoziationsversuchen für 25° den Wert 0.049 Volt. Hieraus würde sich mit unserer Zahl für die Knallgaskette bei 25° der Wert

1.221 Volt

ergeben, während LEWIS mit seiner Zahl 1.217 findet.

10. Zusammenfassung.

1. Bei der anodischen Oxydation von metallischem Silber in alkalischer Lösung entsteht zunächst quantitativ und umkehrbar das Oxyd Ag_2O.

2. Ag_2O wird quantitativ und umkehrbar weiter zu AgO oxydiert.

3. AgO läfst sich in alkalischer Lösung nicht weiter oxydieren.

4. Die anodische Oxydation von Silber resp. Silberoxyd in alkalischer Lösung scheint zurzeit der beste Weg zu sein, um zu dem „normalen“ Silberoxyd AgO zu gelangen.

5. Das WÖHLERsche Silberperoxyd ist im wesentlichen identisch mit den MULDERschen „Peroxydsalzen“. Allen scheint ein Silberperoxyd von der Zusammensetzung Ag_2O_3 zugrunde zu liegen.

6. Ag_2O_3 wird in alkalischer Lösung kathodisch zunächst zu AgO reduziert, dieses in üblicher Weise über Ag_2O zu $Ag_{met.}$

7. In saurer Lösung wird Ag_2O_3 kathodisch zu $Ag^{\cdot}$ reduziert und entsteht anodisch aus $Ag^{\cdot}$.

8. AgO und Ag_2O_3 sind vermutlich Oxyde des 2- resp. 3-wertigen Silbers.

9. Es wurden folgende elektromotorische Kräfte gemessen (bezogen auf H_2 in derselben Lösung):

Ag, Ag_2O	$- H_2$	+ 1.172 Volt (25.0°)
AgO, Ag_2O	$- H_2$	+ 1.40 „
Ag_2O_3, AgO	$- H_2$	+ 1.57 „

Diese Werte sind vom Alkalititer unabhängig.

Pt, Ag_2O_3, Ag_2SO_4 ges., $0.5 \frac{H_2SO_4}{2}$, H_2 + 1.74 Volt (25°)

(Dasselbe berechnet.) + 1.70 „

10. Der Lewissche Wert der Knallgaskette mufs von 1.217 Volt auf 1.221 Volt erhöht werden.

11. Es wurden gelegentlich noch folgende elektromotorische Kräfte gemessen:

+ Hg, HgO, n. NaOH, H_2 — = 0.962 Volt (25°)

+ Hg, Hg_2SO_4, $0.5 \frac{H_2SO_4}{2}$, H_2 — = 0.744 „

+ Hg, Hg_2SO_4, $0.5 \frac{H_2SO_4}{2}$, $^1/_2$ ges. KCl, n. KCl, HgCl, Hg
= 0.386 Volt (25°).

+ Hg, Hg_2SO_4, $0.5 \frac{H_2SO_4}{2}$, ges. KCl, n. KCl, HgCl Hg
= 0.394 Volt (25°).

+ Ag, 0.1 $AgNO_3$, n.KNO, $0.5 \frac{H_2SO_4}{2}$, Ag_2SO_4 ges., Ag — = 0.046 V.
(Zimmertemperatur 18°.)

Leipzig, Physikalisch-chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Januar 1908.

Über die Herstellung von Metalloxydhydrosolen durch Anätzung (Peptisation) der Gele.[1]

Von

Arthur Müller.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, daſs durch geeignete Behandlung von ausgefälltem Thoriumoxydhydrat mit geringen Mengen einer Thoriumnitratlösung eine kolloidale Lösung des Thoriumoxyds erhalten werden kann;[2] ferner, daſs auf ähnliche Weise das Hydrogel des Zirkoniumoxyds in das entsprechende kolloidale Sol verwandelt werden kann.[3]

Im Anschluſs hieran soll nun gezeigt werden, daſs diese Herstellungsmethode von Hydrosolen der Metalloxyde einer weitaus allgemeineren Anwendbarkeit fähig ist und daſs es auf ähnliche Weise gelingt, eine Reihe anderer gelartiger Metalloxydhydrate durch geeignete Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren oder mit stark hydrolytisch dissoziierten Metallsalzlösungen in die entsprechenden Hydrosole zu verwandeln.

Sämtliche Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daſs die in den kolloidal gelösten Zustand überzuführenden Metalloxydhydrate zunächst aus Metallsalzlösungen durch einen geringen Überschuſs von Ammoniak ausgefällt, auf ein Filter gebracht und möglichst rasch und höchst sorgfältig durch Auswaschen mit heiſsem Wasser vom Ammoniaküberschuſs sowie von Elektrolyt befreit wurden. Hierauf wurde jedesmal der gewaschene Niederschlag vom Filter in einen Kolben gespült und hierzu soviel Wasser ver-

[1] Eine kurze Mitteilung über die Ergebnisse dieser Untersuchung sind am 17. September 1907 der 79. Vers. Deutsch. Naturf. und Ärzte zu Dresden vorgetragen worden.

[2] *Ber.* **39** (1906), 2857—2859.

[3] *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 316—324.

wendet, dafs etwa in je 100 ccm Flüssigkeit 0.3—0.5 g Metall—oxyd verteilt waren.

Nunmehr erfolgte der Zusatz der anätzenden Säure-, bzw. Salzlösung, die in einer Bürette vorbereitet war und in kleinen Anteilen (etwa anfangs zu je 1 ccm, später zu je 0.2 ccm) dem in Wasser suspendierten Oxydhydrat zugefügt wurden. Nach jedem neuen Zusatz wurde der Inhalt des Kolbens etwa 10—15 Minuten lebhaft gekocht. Dieser Vorgang wurde solange fortgesetzt, bis das Oxydhydrat sich in der Flüssigkeit völlig zu einem homogenen Hydrosol zerteilt hatte.

Einige Änderungen dieser Versuchsanordnung, die sich im einzelnen als zweckmäfsig erwiesen, werden im Verlaufe der folgenden Darlegungen angegeben.

Zum Anätzen wurden folgende Lösungen benutzt:

a) Aluminiumchlorid; 100 g Aluminium chloratum pur. von Schuchardt in 1 l Wasser gelöst. In 100 ccm dieser Lösung wurden analytisch 2.448 g Al_2O_3 ermittelt.

b) Thoriumnitrat; 50 g Thorium nitricum puriss. von Sthamer in 1 l Wasser gelöst. Aus 100 ccm Lösung dieser Lösung wurde das Oxydhydrat gefällt und hieraus die Menge an Oxyd zu 2.546 g bestimmt.

c) Eisenchlorid. 100 g Ferrum sequichloratum cryst. von Merck wurden in 1 l Wasser aufgelöst; in 100 ccm dieser Lösung wurden 3.068 g Fe_2O_3 analytisch ermittelt.

d) $^1/_{20}$ norm. Salzsäure.

I. Hydrosol des Aluminiumoxyds.

50 ccm der oben bezeichneten Aluminiumchloridlösung a) wurden in einen Kolben gebracht, mit Wasser verdünnt und ähnlich wie im Verlaufe der gewichtsanalytischen Bestimmung in der Siedehitze mit Ammoniak ausgefällt, auf ein Filter gebracht, und in einem Zuge mit heifsem Wasser gründlich ausgewaschen. Hierauf wurde der Niederschlag, wie eingangs beschrieben, in einen Kolben gespült, wozu etwa 250 ccm Wasser verwendet wurden.

Aus einer Bürette wurden nun kleine Mengen $^1/_{20}$ norm. Salzsäure hinzugefügt und nach jedem Zusatz wurde der Kolbeninhalt andauernd zum Kochen erhitzt. Das verdampfende Wasser wurde im Verlaufe des Vorganges durch neue Zusätze annähernd ergänzt. Es zeigte sich hierbei folgendes: Nach den ersten Zusätzen blieb der

Niederschlag ziemlich unverändert; bei weiteren Zusätzen nahm er eine trübe, schleimige Beschaffenheit an; endlich wurde ein Punkt erreicht, an dem sich das ursprünglich in Klumpen zu Boden setzende Hydrogel in der Flüssigkeit völlig homogen zerteilte, wobei diese ein opalisierendes Aussehen gewann und sich durch ein Papierfilter leicht und vollständig filtrieren liefs.

Nach einigen Versuchen ist die zur Anätzung eben genügende Säuremenge leicht festzustellen, sie betrug bei der vorliegenden Anordnung 19.6 ccm $^1/_{20}$ n. HCl, doch hängt ihr Wert, wie weiter unten gezeigt wird, von verschiedenen Umständen ab und bleibt nur bei völlig gleichartiger Durchführung des Versuches konstant.

In ähnlicher Weise, wie durch $^1/_{20}$norm. Salzsäure konnte dieselbe Menge gefällten Aluminiumoxydhydrats auch durch Anätzung mittels

1.0 ccm Eisenchloridlösung c)
10.4 „ Thoriumnitratlösung b) oder
4.5 „ einer Chromnitratlösung, in der pro 100 ccm
1.454 g Cr_2O_3 analytisch ermittelt worden waren,

in den kolloidal gelösten Zustand übergeführt werden.

Dafs es sich hier tatsächlich um kolloidale Hydrosole handelt, geht aus dem Verhalten dieser Lösungen unzweifelhaft hervor. Von der makroskopischen Homogenität, die sich u. a., wie bei anderen kolloidalen Solen in ihrer relativ leichten Filtrierbarkeit durch Papierfilter äufsert, war bereits die Rede. Typisch ist ferner das Verhalten dieser Lösungen gegen Elektrolytzusätze: Verdünnte einwertige Säuren und Salzlösungen mit einwertigem Kation können zugefügt werden, ohne wesentliche Veränderungen hervorzurufen. Säuren mit mehrwertigem Anion und deren Salze (z. B. Schwefelsäure und Sulfate) bewirken jedoch schon beim Zusatz ganz geringfügiger Mengen Koagulation des gallertartigen Hydrogels.

Es mag hier erwähnt werden, dafs bereits Graham[1] ein Verfahren zur Herstellung einer kolloidalen Lösung von Aluminiumoxyd beschrieben hat, welches darauf beruht, dafs frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Aluminiumoxydhydrat in überschüssiger Aluminiumchloridlösung aufgelöst und die hierbei entstehende Flüssigkeit einer Dialyse unterworfen wird. Ohne Zweifel ist dieses Verfahren den oben beschriebenen Anätzungsvorgängen völlig analog.

[1] *Compt. rend.* 59 (1864), 174.

II. Hydrosol des Thoriumoxydhydrats.

Aus 20 ccm der früher charakterisierten Lösung b) wurde in der gleichen Weise, wie es beim Aluminiumoxyd beschrieben wurde, das Oxydhydrat mittels Ammoniak ausgefällt, auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Der in einen Kolben gespülte Niederschlag wurde hierauf einem Anätzungsversuche mit $^1/_{20}$ norm. Salzsäure in der bereits mehrfach geschilderten Weise unterworfen, und tatsächlich gelang es hierbei leicht, die enthaltene Menge Thoriumoxyd durch sukzessiven Zusatz von 33.8 ccm $^1/_{20}$ n. HCl in den kolloidal gelösten Zustand überzuführen.

In ähnlicher Weise gelang es auch, das Hydrogel des Thoriumoxyds durch Anätzung mit verschiedenen Metallsalzlösungen in den Solzustand zu verwandeln. Hierzu waren, um das aus 100 ccm Thoriumnitratlösung b) gefällte Oxydhydrat in den kolloidal gelösten Zustand zu versetzen, 29.8 ccm der Aluminiumchloridlösung a), um aus weiteren 100 ccm Thoriumlösung gefälltes Hydrat anzuätzen, 10.5 ccm der Eisenchloridlösung c) erforderlich.

Es wurde schliefslich noch ein Versuch angestellt, der im Hinblick auf später zu erörternde Umstände von Interesse schien. Die Anätzung des Thoriumoxydgels aus 10 ccm Thoriumnitratlösung b) wurde nämlich auch durch sukzessiven Zusatz einer 2 %igen Uranylnitratlösung versucht und es gelang tatsächlich, die angegebene Menge durch 15 6 ccm der Uranylsalzlösung in ein dunkelrotgelbes, homogenes Sol überzuführen.

Mit diesen Versuchen steht das von mir vor etwa $1^1/_2$ Jahren veröffentlichte[1] Verfahren zur Verwandlung des Thoriumoxydhydrogels in das entsprechende Sol durch Anätzung mit Thoriumnitratlösung, welches überhaupt die Anregung zu der ganzen hier niedergelegten Versuchsreihe gegeben hatte, offenbar in nahem Zusammenhang.

III. Hydrosol des Yttriumoxyds.

Es lag ein deutlich rosenrot gefärbtes Yttriumnitrat (Yttrium nitricum von Merck) vor, welches reich an Erbium und wohl auch an anderen Erden sein dürfte; dieser Umstand erschien für die vorzunehmenden Versuche unerheblich und eigentlich geradezu geeignet, deren allgemeine Ausführbarkeit zu bestätigen.

---

[1] l. c.

30 g dieses Salzes wurden in 500 ccm Wasser aufgelöst; eine analytische Gehaltsbestimmung ergab in 25 ccm dieser Lösung 0.5510 g geglühte Oxyde.

Von dieser Lösung wurden 50 ccm entnommen und das hieraus mit Ammoniak gefällte Oxydhydrat einem Anätzungsvorgange mittels $^1/_{20}$ norm. Salzsäure in der mehrfach beschriebenen Weise unterworfen. Durch sukzessiven Zusatz von 34.2 ccm der Säure verwandelte sich das Hydrogel in eine kaum opalisierende kolloidale Lösung.

Die Anätzung derselben Mengen von ausgefälltem Oxydhydrat gelang ferner durch ähnliche Behandlung mit

17.2 ccm Aluminiumchloridlösung a) oder
2.9 ccm Eisenchloridlösung c).

Im zuletzt angegebenen Falle wurde ein dunkelgelb gefärbtes, völlig klares kolloidales Sol erhalten.

IV. Hydrosol des Kobaltoxyds.

Es wurde eine Lösung von 20 g nickelfreiem Kobaltnitrat in 200 ccm Wasser hergestellt; die Anätzungsversuche wurden hier etwas abweichend von den bisher beschriebenen durchgeführt, indem je 10 ccm dieser Lösung in einem geräumigen Becherglase auf ca. 300 ccm verdünnt, mit einigen Tropfen Phenolphtalein versetzt wurden und nun in der Kälte unter Umrühren so lange $^1/_2$ norm. Kalilauge zugefügt wurde, bis eben Rötung eintrat. Der blaue Niederschlag setzt sich sehr rasch zu Boden; die darüberstehende klare Flüssigkeit wird nun sogleich durch Abhebern soweit als möglich abgetrennt, dann wird wieder kaltes Wasser aufgefüllt und der ganze Vorgang so lange wiederholt, bis die Waschwässer alkalifrei sind. Es ist unbedingt notwendig, falls der weiter zu beschreibende Versuch gelingen soll, dieses Auswaschen so rasch als möglich und in einem Zuge durchzuführen, selbst auf die Gefahr hin, dafs kleine, noch nicht abgesetzte Teile des Niederschlages beim Abhebern der Waschwässer verloren gehen.

Der Niederschlag wird hierauf in einen Kochkolben gespült, mit ca. 300 ccm Wasser und 10 ccm $^1/_{20}$ norm. Salzsäure versetzt und das Ganze zum Sieden erhitzt. Hierauf wird mit weiteren Zusätzen von Salzsäure ebenso vorgegangen, wie es bei den früher erörterten Versuchen beschrieben wurde. Bei einem Verbrauch von

25.2 ccm (in einem anderen Falle 27.3 ccm) $^1/_{20}$ norm. Salzsäure entstand ein gelbgrünes, durch seine scheinbare Fluoreszenz an das Aussehen roher Mineralöle erinnerndes kolloidales Sol.

Zum Unterschied von den bisher beschriebenen kolloidalen Lösungen ist dieses Sol wenig haltbar und koaguliert meist bereits nach 24stündigem Stehen ohne weiteres.

Es mag erwähnt sein, dafs die kolloidale Lösung des Kobaltoxyds ohne Verwendung von Schutzkolloiden bisher noch nicht hergestellt worden ist. Eine gewichtsanalytische Bestimmung des Gehaltes eines auf diese Weise erhaltenen Hydrosols ergab, dafs in 300 ccm 0.284 g Co_2O_3 enthalten waren.

V. Hydrosol des Eisenoxyds.

Es sind bereits zahlreiche Wege bekannt, um von Eisensalzlösungen ausgehend zu kolloidalen Lösungen des Eisenoxydhydrats zu gelangen. Vielfach wurde vorgeschlagen, gefälltes und rein gewaschenes Eisenoxydhydrat in Ferrichloridlösung so lange einzutragen, als diese noch den Niederschlag aufzulösen vermag und die derart erhaltene Flüssigkeit zu dialysieren.[1] Es ist naheliegend, dafs dieser Vorgang den vorher beschriebenen Anätzungsverfahren analog ist.

Um nun auf ähnliche Weise zu kolloidal gelöstem Eisenoxyd zu gelangen, wurden 10 ccm der oben bezeichneten Eisenchloridlösung c) mit Wasser auf 250 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit kleinen Anteilen von $^1/_2$ norm. Kalilauge so lange versetzt, als sich der entstehende Niederschlag noch völlig auflöste. Dieser Punkt ist erst nach wiederholten Versuchen gut zu treffen, da der geringste Überschufs von Lauge Ausfällung des Hydrogels bewirkt. Es zeigte sich, dafs bei einem Verbrauch von 20.9 ccm $^1/_2$ norm. Lauge für die oben bezeichnete Menge der Eisenchloridlösung eine tief dunkelrote, völlig klare kolloidale Lösung erhalten werden kann.

Andererseits wurden 5 ccm derselben Eisenchloridlösung in einem Becherglas mit Wasser auf ca. 300 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit einem möglichst geringen Ammoniaküberschufs ausgefällt, wobei dafür Sorge getragen wurde, dafs nach der Fällung nicht mehr gekocht wurde. Hierauf wurde das absitzende Oxydhydrat durch Dekantation in derselben Weise vom Alkaliüberschufs befreit,

[1] Vergl. DAMMER, Handb. d. anorg. Chem. III, S. 314.

wie es beim Kobaltoxyd beschrieben wurde. Der rein gewaschene Niederschlag wurde schliefslich einer Anätzung mit $^1/_{20}$ norm. Salzsäure in der wiederholt gekennzeichneten Weise unterworfen und es zeigte sich, dafs 45.2 ccm dieser Säure hinreichten, um die Hauptmenge des Oxyds in den kolloidal gelösten Zustand überzuführen. Ein geringer etwa verbleibender Rest des Niederschlages läfst sich durch Absitzenlassen oder Filtration leicht vom kolloidalen Sol abtrennen.

VI. Eigenschaften der beschriebenen Hydrosole.

Sämtliche im vorstehenden beschriebene kolloidalen Sole zeigen weitgehend identisches Verhalten.

Sie kennzeichnen sich als mehr oder weniger deutlich opalisierende Flüssigkeiten, die mit der erwähnten Ausnahme des Kobaltoxydhydrosols, lange Zeit unverändert haltbar sind.

In ein U-Rohr gebracht und der Einwirkung eines Stromgefälles ausgesetzt, zeigen alle derartigen Hydrosole eine Ausscheidung von flockigem, mit Gasblasen durchsetzten Niederschlag an der Kathode, die Teilchen tragen also positive Ladung.

Wurden die in Rede stehenden kolloidalen Lösungen mit Benzin geschüttelt und dann einige Zeit ruhig stehen gelassen, so zeigte sich an der Trennungsfläche eine Abscheidung von zelligen, mit Luftblasen durchsetzten Niederschlagsmengen, ähnlich, wie dies WINKELBLECH[1] vor einiger Zeit bei anderen kolloidalen Lösungen beobachtet hatte.

Wie bereits gezeigt wurde, sind derartige kolloidale Sole gegen zugefügte einwertige Säuren und Lösungen von deren Salzen unempfindlich, nur konzentrierte Mineralsäuren fällen manchmal die betreffenden Hydrogele aus. Höchst empfindlich sind diese Sole jedoch gegen Zusätze mehrwertiger Säuren oder deren Neutralsalzlösungen; so genügt die Zufügung von wenigen Kubikzentimetern einer Lösung von $^1/_{100}$ Mol Magnesiumsulfat pro Liter zu den in einem Reagenzglas vorbereiteten Hydrosolen stets, um eine spontane Ausflockung der gallertigen Hydrogele zu verursachen.

Die normalen Ionenreaktionen der zur Herstellung solcher Lösungen verwendeten Salze bleiben natürlich bei den entstandenen kolloidalen Solen aus; die durch Anätzung mittels Eisenchlorid-

---

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* 19 (1906), 1953.

lösung erhaltenen Hydrosole des Aluminiumoxyds und Thoriumoxyds zeigen z. B. bei richtiger Herstellung mit Ferrocyankaliumlösung keine Blaufärbung, sondern nur eine Ausflockung des betreffenden Hydrogels infolge der koagulierenden Wirkung des $Fe(CN)_6$-Ions. Sonderbarerweise bleibt diese Ausflockung durch Ferrocyankaliumlösung bei dem durch Natronlaugezusatz zu Eisenchloridlösung (s. S. 316) erhaltenen Hydrosol aus, doch tritt auch hier durch Zufügung des Reagens keine Blaufärbung, sondern nur ein Farbenumschlag nach dunkelbraun ein.

Bemerkenswert ist das Verhalten dieser kolloidalen Lösungen beim Eintrocknen. Dampft man sie vorsichtig am Wasserbade ein, so bleiben glänzende, gummi- oder lackartige, spröde Krusten zurück, die sich, falls die Erwärmung nicht unnötig weit getrieben war, beinahe immer wieder in Wasser zu opalisierenden Solen auflösen lassen. Diese anorganischen Kolloide sind also, ebenso wie Gummi, Dextrin und ähnliche organische Kolloide, als reversible Gele zu erhalten. Die Analogie dieser stofflich so verschiedenen Gebilde ist noch weitgehender: beim Befeuchten derartiger Trockenrückstände (am besten gelingt dieser Versuch beim Thoriumoxyd) quellen dieselben auf und zerfliefsen zu einer zähen, einer Gummilösung völlig ähnlichen Flüssigkeit. Man kann z. B. mit dieser Flüssigkeit ein Papierblatt bestreichen und es dann an der Luft trocknen zu lassen, wobei eine glänzende Schichte zurückbleibt, als ob tatsächlich eine Gummilösung verwendet worden wäre. Befeuchtet man hierauf diese „Gummierung", so kann das Papierblatt an ein anderes geklebt werden, als wäre es mit einem der gebräuchlichen Klebemittel bestrichen worden.

Diese Kolloide müssen also nach der von Perrin[1] vorgeschlagenen Klassifikation den hydrophylen Solen, nach der jüngst von Wolfgang Ostwald[2] angegebenen Systematik den Emulsionskolloiden zugezählt werden.

VI. Theoretisches.

Im allgemeinen liefsen die verschiedenen auf die beschriebene Weise durchgeführten Anätzungsversuche erkennen, dafs zahlenmäfsige Beziehungen zwischen den Elektrolytmengen, welche die Überführung bestimmter Mengen eines gefällten Oxydhydrats in den

---

[1] *Journ. Chim. Phys.* **3** (1905), 50.

[2] *Zeitschr. f. Chem. und Ind. d. Koll.* **1** (1907), 291. 331.

kolloidal gelösten Zustand bewirken, nicht bestehen. Vielmehr zeigt es sich, daſs der Verlauf derartiger Anätzungsvorgänge und der Verbrauch von solbildendem Elektrolyt in allen Fällen wesentlich von der Vorbehandlung des betreffenden Hydrogels abhängt. Lag ein völlig frisch gefällter Niederschlag vor, der möglichst rasch rein gewaschen und in der oben angegebenen Weise weiter verarbeitet wurde, so war der Verbrauch an Elektrolyt (Säure oder Metallsalzlösung) ein wesentlich geringerer, als wenn das Hydrogel zum Beispiel in feuchtem Zustande einige Stunden stehen geblieben war. Bei Gelen, die eingetrocknet waren oder die längere Zeit unter reinem Wasser in der Siedehitze gehalten worden waren, gelang die Anätzung überhaupt nicht mehr. Diese Tatsachen sind, da bereits durch VAN BEMMELENs Arbeiten die Veränderung des Gelgefüges durch Erhitzung und Zeitwirkung festgestellt worden sind, nicht überraschend, sie sind jedoch geeignet, das Bestehen jeder zahlenmäſsigen, chemischen Beziehung zwischen dem solbildenden Elektrolyt und dem in den kolloidal gelösten Zustand übergeführten Oxyd in Frage zu stellen.

Dieser Umstand ist zur Beurteilung gewisser Fragen der systematischen Chemie und der speziellen Kolloidchemie wesentlich. Es werden nämlich in der Literatur eine Reihe fester, amorpher Stoffe als „basische Salze“ beschrieben, deren Entstehungsweise vielfach dem weiter oben dargelegten Weg zur Herstellung kolloidaler Modifikationen von Metalloxyden entspricht.

Hierher müssen in erster Linie die als „Eisenoxychloride, basische Eisenchloride“, beschriebenen amorphen Rückstände gezählt werden, welche beim Eindampfen von Lösungen des Eisenoxydhydrats in Eisenchloridlösung zurückbleiben.[1] Es ist nach den neueren Untersuchungen von H. W. FISCHER[2] anzunehmen, daſs es im Verlaufe der Bildung derartiger Kolloide zur intermediären Entstehung basischer Chloride kommen kann, die an sich nur in Lösung bestehen können und überhaupt sehr instabil sind. Die Endprodukte derartiger Vorgänge sind jedoch stets Modifikationen des kolloidalen Eisenoxyds, die infolge äuſserer Umstände, wie Herstellung, Alter, Erhitzung, Wassergehalt usw. in äuſserst mannigfachen Formen zu bestehen scheinen. Eben diese Mannigfaltigkeit hat in älterer und auch in neuerer Zeit viele Forscher dahin geführt,

[1] Literatur hierüber bei DAMMER, Handbuch d. anorg. Chemie III, S. 314.

[2] „Untersuchungen über Metallhydroxyde“, Habilitationsschrift, Bresl. 1907.

derartige aus Eisensalzlösungen entstehende Gebilde als bestimmte chemische Verbindungen anzusehen; besonders bemerkenswert sind in dieser Hinsicht die ausführlichen Arbeiten von WYROUBOFF und VERNEUIL[1] und ihren Mitarbeitern,[2] weil sie die Grundlage einer völlig neuartigen Theorie „kondensierter Oxyde“ bilden. Es kann darauf verzichtet werden, auf die Kritik dieser Arbeiten hier einzugehen, da die erwähnte Arbeit von H. W. FISCHER[3] gerade hinsichtlich der Modifikationen des kolloidalen Eisenoxyds reiches experimentelles und theoretisches Material bringt, das geeignet ist, die Hypothesen der genannten französischen Forscher zu widerlegen.

Ähnliches gilt von den als „basische Aluminiumsalze“ beschriebenen Rückständen, welche ORDWAY[4] beim Eindampfen von Auflösungen gefällten Aluminiumoxydhydrats in Aluminiumnitratlösung erhielt. Sie sind mit dem kolloidalen Aluminiumoxyd identisch, dessen Hydrosol bereits GRAHAM[5] durch Auflösen von frisch gefälltem und gewaschenem Tonerdehydrat in einer Lösung von Aluminiumchlorid und Dialyse dieser Flüssigkeit erhalten hatte.

Durch Sättigen einer Thoriumchloridlösung mit gefälltem Thoriumhydroxyd und Eindampfen der auf diesem Wege erhaltenen Flüssigkeit hatte ferner G. KRÜSS[6] einen gummiartigen Rückstand erhalten, den er als „basisches Thoriumchlorid“ bezeichnete. Der Weg der Herstellung dieses Produktes weist darauf hin, dafs es sich auch hier, ebenso wie bei den oben beschriebenen Produkten der Peptisationsvorgänge von gefälltem Thoriumoxydhydrat, um eine kolloidale Modifikation dieses Stoffes handelt. Diese Tatsache gewinnt weiter im Hinblick auf neuere Veröffentlichungen von B. SZILARD,[7] denen zufolge durch Behandlung von gut ausgewaschenem Thoriumoxydhydrat mit einer Urannitratlösung unter Erwärmung eine „kolloidale Verbindung des Thoriums mit Uran“ entstehen soll, Bedeutung. Denn es wurde früher (S. 314) gezeigt, dafs die kolloidale Lösung, die aus gefälltem Thoriumoxydhydrat durch Peptisation mittels verdünnter Salzsäure erhalten wird, in ihren Eigenschaften völlig identisch ist mit jener, welche durch Peptisation

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [8] **6** (1905—06).
[2] z. B.: P. NICOLARDOT, „Recherches sur le sesquioxyde de fer“, Thèse, Paris 1905.
[3] l. c.
[4] *Sill. Am. Journ.* [2] **29**, 203.
[5] *Compt. rend.* **59** (1864), 174.
[6] *Z. anorg. Chem.* **14** (1897), 361—366.
[7] *Compt. rend.* **143** (1906), 1145—1147.

dieses Hydrogels mittels Uranylnitratlösung erhalten wurde. Es handelt sich daher offenbar auch im zweiten Falle um eine Anätzung des Hydrogels durch hydrolytisch abgespaltene Säure des gelösten Salzes und das Produkt ist demgemäfs keine Verbindung, sondern eine kolloidale Modifikation des Thoriumoxyds, der im Verlaufe des Vorganges nach Mafsgabe der fortschreitenden hydrolytischen Spaltung des Uranylnitrats kolloidal gelöstes Uranoxydul beigemengt wird.

Ähnliches gilt vielleicht auch von Versuchen, die N. A. Orlow[1] jüngst über die Einwirkung von Uranylacetat- und Uranylnitratlösung auf die Oxydhydrate des Neodyms, Praseodyms, Aluminiums und Chroms veröffentlicht hat; auch hier dürften sich, soweit nicht tatsächlich krystallisierte Stoffe von konstanter Zusammensetzung, sondern amorphe, kolloidale Niederschläge und Abdampfrückstände in Frage kommen, einfach gemischte Hydrosole oder nur unvollständig peptisierte Gele der betreffenden Oxyde gebildet haben.

Ähnlichen Ansichten hinsichtlich gewisser, seither als „basische Zirkoniumsalze" bezeichneter amorpher Produkte hatte ich bereits in meiner älteren Arbeit über das kolloidale Zirkoniumoxyd präzisen Ausdruck gegeben;[2] die von O. Hauser[3] nachher veröffentlichten Ausführungen „über die Einwirkung von Zirkoniumhydroxyd auf Zirkoniumsulfatlösung und deren angebliches Salz $ZrO.SO_4$", welche zu dem Schlusse gelangen, dafs „hierbei keine einheitlichen Substanzen entstehen, sondern dafs das Zirkoniumoxydhydrogel in den Solzustand übergeführt werde", sagen dasselbe, was in meinen früher über diesen Gegenstand veröffentlichten Ausführungen enthalten war. A. Rosenheim und P. Frank,[4] welche neuerdings basische Salze des Zirkoniums krystallisiert erhalten haben und durch die Analyse definieren konnten, machen mir jedoch den Vorwurf, mit meiner Ansicht, die bis dahin in der Literatur beschriebenen basischen Nitrate seien unbestimmt zusammengesetzte, der Hauptsache nach aus kolloidalem Zirkoniumoxyd bestehende Substanzen, weit über das Ziel geschossen zu sein. Hierzu sei bemerkt, dafs meine Ausführungen die in der Literatur beschriebenen amorphen und gummiartigen „basischen Nitrate" von Paykull[5] und Hermann[6] betrafen,

[1] *Chem. Ztg.* 21 (1907), 1119.
[2] *Z. anorg. Chem.* 52, (1907), 323.
[3] *Z. anorg. Chem.* 54 (1907), 208.
[4] *Ber.* 40 (1907), 809.
[5] *Jahresbericht* 1873, 263; *Ber.* 12 (1879), 1719.
[6] *Journ. prakt. Chem.* 31 (1884), 81.

die ihrer Herstellung und ihren Eigenschaften gemäſs zweifellos inkonstant zusammengesetzte kolloidale Produkte der hydrolytischen Spaltung des Zirkonylnitrats sind. Wenn es nachher gelungen ist und weiterhin noch gelingen wird, krystallisierte basische Nitrate des Zirkoniums zu erhalten, so liegt natürlich kein Grund vor, diese Stoffe selbst als definierte, krystalloide Verbindungen anzusehen, wenngleich auch ihre wässerigen Lösungen alsbald durch Hydrolyse kolloidal gelöstes Zirkoniumoxyd bilden.

Im allgemeinen scheinen die vorliegenden Untersuchungen mit der neuerdings vielfach geprüften Frage zusammenzuhängen, ob die kolloidalen Lösungen ihre Entstehung und spezifische Beschaffenheit nur physikalischen oder auch chemischen Veränderungen der Materie verdanken und es ist beabsichtigt, im Hinblicke hierauf diese Arbeiten fortzusetzen.

Fürstenwalde, Januar 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Januar 1908.

Die Oxyde des Iridiums.

Von

LOTHAR WÖHLER und W. WITZMANN.[1]

Mit 3 Figuren im Text.

Zur Definition der Sauerstoffdrucke gelegentlich des Studiums der Dissoziation von Iridiumdioxyd war Kenntnis der Eigenschaften, insbesondere der Beständigkeit der Sauerstoffverbindungen des Iridiums notwendig. Bekannt sind Verbindungen folgender Oxydationsstufen: des Oxyduls IrO, des Sesquioxyds Ir_2O_3, des Dioxyds IrO_2 und des Trioxyds IrO_3. Das Oxydul selbst ist noch garnicht, das Trioxyd nicht rein, nur als sogenanntes „saures Iridat" erhalten und kaum untersucht worden, während das Sesquioxyd wenigstens als Hydrat zwar schon dargestellt, in seinen Eigenschaften aber ungenügend charakterisiert ist. Eingehender allein ist das Dioxyd[2] untersucht worden. Daher soll mit ihm begonnen, darauf das Sesquioxyd und Oxydul, schliefslich das Trioxyd behandelt werden. Die Frage, ob dieses Trioxyd, bzw. ein analoges des Platins, beim Schwefeltrioxyd-Kontaktprozefs eine Rolle spielt, nachdem das Iridiumdioxyd als unwirksam dabei erkannt worden war,[3] sollte durch Erforschung seiner Eigenschaften entschieden werden.

Die interessanten Farbenerscheinungen bei der Darstellung der Oxyde auf nassem Wege, die alle Farben des Regenbogens durchlaufen, und denen das Element seinen Namen verdankt, sind in ihrem Wesen so gut wie unbekannt; und da sie zum Teil zur Vermutung neuer Oxydationsstufen Veranlassung gegeben hatten, so mufsten auch sie in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden.

---

[1] Geschichtliches und experimentelle Einzelheiten bei W. WITZMANN, Dissert., Karlsruhe 1907.

[2] CLAUS, *Journ. prakt. Chem.* 80 (1860), 302.

[3] L. WÖHLER, FOSS u. PLÜDDEMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 3538.

I. Iridiumdioxyd.

Als gewöhnliches Ausgangsmaterial für die Darstellung des Dioxyds diente das Natriumiridiumchlorid, das wir durch Aufschliefsen des metallischen Iridiums [1] im Chlorstrom nach der F. Wöhlerschen Methode [2] herstellten. In einem Glasrohr wurde das mit dem gleichen Gewicht Kochsalz verriebene Metallpulver bis zur beginnenden Rotglut erhitzt. Unter gelindem Erglühen der Masse ging alsbald die Reaktion von statten, ohne dafs wir ein Schmelzen, das F. Wöhler vermieden wissen will, für nachteilig fanden. Nach zweimaligem Behandeln im Chlorstrom war in der Regel das Metall bis auf einen geringen Rest in lösliches Salz übergeführt.

Vor dem Clausschen Verfahren,[3] das Iridium mit Kali und Salpeter aufzuschliefsen, das beim Iridiumtrioxyd behandelt werden soll, hat die Wöhlersche Methode den Vorzug der Zeitersparnis und Billigkeit, da von der Salpeterschmelze die hierzu benutzten Silbertiegel stark angegriffen werden.

Zur Entfernung des Wassers für die Analyse wurde die Substanz in Kohlensäure geglüht; der Wassergehalt ergab sich direkt aus dem Gewichtsverlust vor und nach dem Glühen. Die Hygroskopizität des entwässerten Oxyds verlangt die Wägungen in einem Röhrchen mit eingeschliffenem Stopfen. Da das Oxyd sich erst oberhalb 800° zu zersetzen beginnt, ist es überflüssig, beim Glühen Kalilauge vorzulegen, wie das bei den Oxyden des Platins und Palladiums nötig ist. Durch Reduktion des Glührückstandes im Wasserstoffstrom, der zum Schlufs durch luftfreie Kohlensäure verdrängt wurde, und Zurückwägung des metallischen Iridiums ergab sich der Sauerstoffgehalt. Etwa vorhandene Spuren Alkali wurden durch verdünnte Schwefelsäure ausgezogen.

Die Angabe des Sauerstoffgehaltes ist stets bezogen auf das Gewicht von metallischem Iridium und Sauerstoff, also auf trockenes, alkalifreies Oxyd, da sie hierdurch unabhängig wird von nebensächlichem Wasser- und Alkaligehalt.

[1] Die Firma W. C. Heraeus in Hanau überliefs uns die für solche Versuche notwendige gröfsere Menge reinen Iridiums in ihrer bekannten Liberalität zur Benutzung und wir schulden ihr dafür viel Dank.

[2] Berzelius, Lehrbuch II. S. 436 (1844).

[3] Beiträge zur Chemie der Platinmetalle (Festschrift), Dorpat 1854, S. 6 und 7.

Darstellungsmethoden.

1. Zur Herstellung des Dioxyds bedienten wir uns meist des schon von CLAUS[1] angegebenen Verfahrens, eine Iridiumchloridlösung, am zweckmäfsigsten das Natriumdoppelsalz Na_2IrCl_6, mit Alkali längere Zeit zu erhitzen. Die hierbei stattfindende Reaktion folgt nicht der einfachen Gleichung:

$$Na_2IrCl_6 + 4KOH = IrO_2 + 2H_2O + 4KCl + 2NaCl,$$

sondern es findet durch das Alkali zunächst eine Reduktion des Tetrachlorids zu Sesquichlorid statt:

$$2Na_2IrCl_6 + 2NaCl + 2KOH = 2Na_3IrCl_6 + KOCl + KCl + H_2O,$$

aus dem dann mit Alkali unter Hilfe des Luftsauerstoffes das Dioxyd durch Oxydation entsteht:

$$2Na_3IrCl_6 + 6KOH = Ir_2O_3 + 3H_2O + 6KCl + 6NaCl$$
$$Ir_2O_3 + O = 2IrO_2.$$

Fügt man zu einer konzentrierten heifsen Lösung von Natriumiridiumchlorid Kaliumhydroxyd, so fällt sogleich ein Teil des Iridiums als schwarzes Sesquioxydhydrat aus, während die gröfste Menge farblos gelöst bleibt, ähnlich dem Vorgang der Fällung von Natriumplatinochlorid, Na_2PtCl_4, durch überschüssige Natronlauge, wobei gleicherweise schwarzes Platinoxydul ausfällt, der gröfste Teil aber wenig gefärbt in Lösung bleibt.[2] Dieses, sei es kolloidal, sei es als Iridit in Lösung befindliche Sesquioxyd scheidet sich in dem Mafse aus, als die Oxydation zu Dioxyd durch den Luftsauerstoff statthat, ein Vorgang, der durch die immer intensiver werdende Blaufärbung der Flüssigkeit verfolgbar ist. Um nun die Fällung zu beschleunigen, und auch das zu Anfang abgeschiedene Sesquioxyd, das in alkalischer Lösung höchst unbeständig ist, schneller zu oxydieren, leitet man unter Erwärmen Sauerstoff durch die Flüssigkeit. Nach beendeter Oxydation ist der gröfste Teil des Dioxyds niedergeschlagen; immerhin befinden sich noch erhebliche Mengen in Lösung, teils als Alkaliverbindung, teils kolloidal, in welch letzterer Form sich das Dioxyd zuerst in der Lösung bildet. Um dieses auszufällen, wurde so lange Kohlensäure in die erhitzte alkalische Flüssigkeit geleitet, bis die tiefblaue Färbung einer lichten Tönung Platz gemacht. Der so gewonnene Niederschlag enthält jedoch noch erhebliche Mengen

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* **39** (1846), 104.

[2] L. WÖHLER, *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 459.

Chlor und Alkali, die, wie schon CLAUS[1] und BERZELIUS[2] erwähnen, auch durch das sorgfältigste Auswaschen mit Wasser nicht zu entfernen sind. Dies kann jedoch ziemlich vollständig geschehen, wie wir fanden, wenn man das Oxyd bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Natronlauge und darauf mit verdünnter Schwefelsäure auskocht. Da das frisch gefällte Oxyd aber bei dieser Behandlungsweise wieder kolloidal in Lösung gehen würde, so ist es erforderlich, dasselbe vorher bei 400° oder höher in Kohlensäure oder Stickstoff zu trocknen; denn das alkalihaltige Dioxyd nimmt in Luft schon bei Wasserbadtemperatur Sauerstoff auf, indem es teilweise in Iridiumtrioxyd übergeht. Dieser leichten Oxydierbarkeit ist es zuzuschreiben, dafs in der Regel die Analyse einen etwas höheren Sauerstoffgehalt als den theoretischen Wert von 14.22 % ergibt. Wird das Oxyd vor dem Auswaschen nicht hoch genug erhitzt, so nimmt es bei der Behandlung mit Schwefelsäure kleine Mengen davon auf, die sich durch Auskochen mit Wasser kaum wieder entfernen lassen.

Mehrere nach dieser Methode hergestellte Präparate ergaben bei der Analyse:

1. 14.36 % O_2 mit 0.15 % Na_2O;
2. 14.50 % O_2 mit 0.3 % Na_2O;
3. 14.14 % O_2 mit 0.45 % Na_2O

berechnet für IrO_2: 14.22 % O_2.

Chlor war in diesen Oxyden beim Schmelzen mit Soda nicht mehr nachzuweisen.

Iridiumsalmiak ist als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Dioxyd nicht geeignet, da das Iridiumoxyd Neigung zeigt, Aminverbindungen zu bilden. Produkte, die daraus gewonnen waren, zeigten daher beim Glühen in Kohlensäure eine lebhafte Stickstoffentwickelung, während dementsprechend der Sauerstoffgehalt ein zu geringer war. Infolge oberflächlicher Reduktion nahmen solche Oxyde beim Glühen in Kohlensäure einen sehr schönen Metallglanz an.

2. Wenn man das Durchleiten von Sauerstoff durch die kochende Fällung unterläfst, so läuft man Gefahr, ein noch durch Sesquioxyd verunreinigtes Produkt zu erhalten. Das ist nun zwar nicht der Fall nach der Methode von GEISENHEIMER.[3] Sie beruht

[1] *Journ. prakt. Chem.* 32 (1844), 488 und 39 (1846), 104.
[2] *Berzelius Jahresber.* 25 (1846), 212.
[3] *Compt. rend.* 110 (1890), 855—857.

darauf, dafs man Iridiummetall mit Kali und Salpeter schmilzt und den blauen, wässerigen Auszug der entstandenen Schmelze mit Chlorammonium versetzt. Allein man erhält hierbei ebenfalls kein ganz alkalifreies Produkt. Dazu macht die geringe Ausbeute, die sich nur auf Bruchteile eines Grammes bei jeder Schmelze beläuft, dieses Verfahren höchstens für die Herstellung kleiner Mengen geeignet.

3. Ein anderes von GEISENHEIMER[1] angegebenes Verfahren, wonach man den festen Rückstand, welcher beim Ausziehen der Salpeterschmelze unlöslich bleibt und von CLAUS als saures Iridat des Iridiumtrioxyds angesprochen wird, mehrere Stunden lang mit Ammoniumchloridlösung kocht, liefert stets ein Produkt mit weniger als 14.22 % Sauerstoff, den theoretischen Gehalt des Dioxyds. Dieser Mindergehalt ist auf eine Reduktion des Oxyds durch eine Ammoniakverbindung beim Glühen in Kohlensäure zurückzuführen, die sich durch lebhafte Stickstoffentwickelung kundgibt. Wurde daher das Produkt bis zum Verschwinden der Chlorreaktion nur mit Wasser ausgekocht, so ergab die Analyse nach dem Glühen in Kohlensäure nur noch 5.88 % O_2. Wurde es dagegen mit Natronlauge gekocht und darauffolgend mit Schwefelsäure behandelt, so erhielt man 13.4 % und 13.32 % O_2 (berechnet 14.22 %).

Es handelt sich hier also nicht um mechanisch anhaftendes Ammoniumchlorid, sondern um Aminverbindungen, die sich beim längeren Erhitzen des Oxyds mit ammoniakhaltigen Lösungen bilden und durch Kochen mit Alkalien nur schwer zersetzt werden.

Farbenerscheinungen bei der Herstellung des Dioxyds.

Wie bekannt, ist die Fällung des Dioxyds aus einer Lösung von Natriumiridiumchlorid von einem regen Farbenwechsel begleitet. Nach VAUQUELIN[2] geht die rotbraune Farbe in ein helles Gelb über, die Mischung wird darauf farblos wie Wasser, dann violett und endlich blau. Da er in konzentrierter Lösung arbeitete, entging ihm der Farbenumschlag von rotbraun in grün, eine Folge der reduzierenden Wirkung der Alkalien auf das intensiv gefärbte $IrCl_6''$, das dabei in das nur schwach tingierende Sesquichlorid übergeht. Dieser Vorgang erfuhr seine Deutung durch CLAUS,[3] dem

---

[1] l. c.
[2] *Ann. Chim.* **90** (1814), 265 und **89** (1814), 230.
[3] *Journ. prakt. Chem.* **39** (1846), 105. 106 u. **80** (1860), 298 Anm.

ferner der Nachweis gelang, das in der wasserhellen Lösung eine Verbindung des Sesquioxyds mit Alkali vorliegt, während die vorherige gelbe Farbe nur durch Schwächung des Grüns infolge fortschreitender Umwandlung des Sesquichlorids in Oxyd hervorgerufen ist.

Eine Erklärung für die im weiteren Verlaufe auftretende schöne violette Färbung ist bisher noch nicht gegeben worden. Es gelang uns nachzuweisen, dafs sie eine kolloidale Lösung des Iridiumdioxyds darstellt, dafs in dieser feinverteilten Form aus der farblosen Iridiumsesquioxydlösung in dem Mafse entsteht, als deren Oxydation durch den Luftsauerstoff erfolgt. Dafs hier ein Oxydationsvorgang statthat, geht daraus hervor, dafs die Flüssigkeit stets zuächst an der Oberfläche, also an der Berührungstelle mit Sauerstoff die violette Farbe annimmt. In besonders anschaulicher Weise zeigt dies ein Reagenzglasversuch, bei dem frisch gefälltes, grünes Sesquioxyd mit verdünnter Kalilauge erhitzt und dann sich selbst überlassen wird. Nach einiger Zeit beginnt dann die Flüssigkeit sich allmählich von oben nach unten schön violett zu färben. Während die in heifser Lösung gebildete violette Farbe ziemlich schnell in blau übergeht, erhält man sie in vollkommen beständiger Form, wenn man die kalte verdünnte Lösung irgend einer Chlorverbindung des Iridiums, mit Kalilauge versetzt, sich selbst überläfst. Ohne die oben beschriebene anfängliche Abscheidung von schwarzem Sesquioxyd in der Hitze geht die Umsetzung hier nur ganz allmählich vor sich. Die violette Lösung behält als Endprodukt ihre Farbe wochenlang unverändert, während unter Schwächung der Farbtiefe allmählich schön violette Flocken sich am Boden des Gefäfses absetzen, die weder beim Kochen noch beim Behandeln mit Sauerstoff blau werden. Es liegt hier also eine violette Modifikation des Dioxyds vor. Das langsame Ausflocken läfst auf kolloide Natur der Lösung schliefsen, eine Annahme, die durch eine Untersuchung im Ultramikroskop sich bestätigte.

Dieser Befund erklärt nun auch in befriedigender Weise eine sonst schwer verständliche Erscheinung, nämlich den oben erwähnten Farbenumschlag von violett in blau. Dieser ist hiernach auf eine durch die Hitze beschleunigte Annäherung der kolloiden Teilchen zurückzuführen, analog der von KIRCHNER und ZSIGMONDY[1] ge-

[1] *Ann. d. Phys.* [4] 15 (1904), 573. — ZSIGMONDY, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 113.

machten Beobachtung, wonach die kolloidalen roten Goldlösungen beim Versetzen mit einem Elektrolyten blau werden.

Das Verhalten der violetten Lösung läfst erwarten, dafs die für das Iridium charakteristische blaue alkalische Lösung in gleicher Weise die Kriterien des kolloiden Zustandes aufweist, als deren wichtigste das Verhalten im Ultramikroskop, das Fehlen des Diffusionsvermögens, die elektrische Convektion (Kataphorese) und die Erscheinungen der Präzipitation (Gelbildung) zu nennen sind. Für die folgenden Untersuchungen über diese Eigenschaften wurden Flüssigkeiten verschiedenen Ursprunges verwandt; einerseits die blaue Lösung, die das Endprodukt der Einwirkung von Alkali auf eine Iridiumchloridlösung darstellt, andererseits eine solche, die beim Behandeln der Iridium-Kalisalpeterschmelze mit Wasser resultiert. Beide zeigten ein vollkommen übereinstimmendes Verhalten.

Im Ultramikroskop liefs sich eine deutliche Abbeugung des Lichtes feststellen, wenn die Erscheinung, jedenfalls eine Folge der dunkleren Färbung, auch nicht derart ausgeprägt war wie bei der violetten Lösung.

Um das Verhalten der Lösung gegenüber kolloiden Membranen bei der Dialyse zu untersuchen, wurde sie in einen Schlauch aus Pergamentpapier gefüllt, der in einen Trog mit oft erneuertem destillierten Wasser eintauchte. Nach 24 Stunden waren alle verunreinigenden Krystalloide wie Kaliumhydroxyd und Salpeter entfernt, während das Iridiumdioxyd kolloidal gelöst in der Membran zurückblieb. Unmittelbar nach Beginn der Dialyse allerdings diffundierte wenig Iridium aus der alkalischen Lösung farblos nach aufsen, wo es sich alsbald blau färbte, wahrscheinlich als kleine Menge einer Kaliumverbindung des Dioxyds, beim Kochen mit Alkali entstanden, die bei der Verdünnung hydrolytische Spaltung erfuhr. Nach Erneuerung der Aufsenflüssigkeit blieb sie jedoch nach drei Tagen vollständig wasserhell.

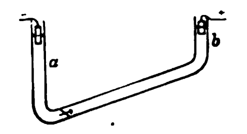


Fig. 1.

Zur Prüfung der Kataphorese der blauen Lösung diente ein doppelt gebogenes Glasrohr von $1^1/_2$ cm Durchmesser, s. Fig. 1. In dem längeren, steilen Schenkel *a* befand sich die blaue Lösung, unten scharf abgegrenzt von der stark verdünnten Natronlauge, die den übrigen Teil des Gefäfses erfüllte. Schon kurze Zeit nach Beginn des Versuches machte sich eine deutliche Verschiebung der

blauen Zone nach *b* hin bemerkbar und betrug nach 30 Minuten bereits 6 cm. Unabhängig von dieser Bewegung der Gesamtlösung wanderten einzelne Teilchen des Kolloids für sich zur Anode *b*, wo sie ausgeflockt wurden und sich moosartig an der Platinelektrode niederschlugen. Während nun die Lösung in dem steilen kathodischen Schenkel immer verdünnter wurde und schliefslich eine rötliche Färbung annahm, zeigte der der Anode zugekehrte Teil noch die dunkelblaue Farbe der ursprünglichen Lösung, ein deutlicher Beweis, dafs eine Konzentrationsverschiebung und Wanderung der kolloiden Teilchen von der Kathode zur Anode stattgefunden hatte, dafs also die Teilchen negativ waren. Das an der Anode flockenartig niedergeschlagene zum Teil wieder abgefallene, schwarze Oxyd entwickelte mit Salzsäure kein Chlor, war also Iridiumdioxyd, nicht etwa Trioxyd.

Wie zu erwarten ist, läfst sich das negative kolloidale Iridiumdioxyd durch positives kolloidales Aluminium- und Eisenhydroxyd fällen, ebenso auch durch Bariumchlorid. Die durch Dialyse gereinigte Lösung zeigte sich überaus empfindlich gegen fremde Einflüsse. Leitungswasser, als Diffusionsflüssigkeit angewandt, hatte Präzipitation im Dialysator zur Folge. Zuweilen trat diese selbst ohne erkennbaren äufseren Grund auch mit destilliertem Wasser schon nach einigem Stehen ein.

Die nicht durch Dialyse gereinigte Lösung besafs infolge der Schutzwirkung des Alkalis gröfsere Widerstandsfähigkeit gegen Elektrolyte. Während Chlorkalium und Salpeter nur eine langsame Zersetzung zu bewirken vermochten, hatte eine Herabsetzung des Alkaligehaltes, wie er durch den Zusatz von Chlorammonium oder Kohlendioxyd, ja bereits durch starkes Verdünnen der Lösung erreicht wird, eine sofortige Ausflockung zur Folge. Schon von Claus[1] ist der hindernde Einflufs von viel Salpeter auf das Entstehen der blauen Lösung bei den Schmelzen beobachtet worden. Freilich sieht er nach dem Stand damaliger Kenntnis die Ursache in der Unlöslichkeit von „basischem Iridat" in salpeterhaltiger Lösung, während wir diesen Umstand auf die pektisierende Wirkung des Salpeters, dann aber auch auf den Mangel an Alkali zurückführen, dessen günstiger Einflufs auf die Peptisation kolloider Oxyde bekannt ist.

In reinem Wasser geht das ausgeflockte Dioxyd mit blauer

[1] Festschrift, Dorpat 1854, S. 27.

Farbe wieder kolloidal in Lösung, was beim Auswaschen des Niederschlages wohl zu beachten ist, kann jedoch durch geringen Zusatz eines Elektrolyten wieder zur Fällung gebracht werden.

Die lange Zeit rätselhafte Erscheinung, dafs sich das Dioxyd in Salzsäure mit blauer Farbe löst, die beim Erhitzen in grün übergeht, um erst zuletzt zu braunrotem $IrCl_6''$ zu werden, hatte CLAUS[1] dahin gedeutet, dafs in der blauen salzsauern Flüssigkeit eine „Lösung des Dioxyds in Salzsäure" als solches vorhanden ist. Es führte ihn zu diesem Schlufs das analoge Verhalten der Lösung des Rhodiumsesquioxyds in Salzsäure, die anfänglich gelb wie die Oxydfarbe ist und erst beim Konzentrieren die rosenrote Farbe des Sesquichlorids erhält. Die Untersuchung des Geschmackes dieser beiden Lösungen machte ihm eine verschiedene chemische Natur derselben wahrscheinlich.

Die Annahme einer Lösung von unverändertem Oxyd in Salzsäure unter Ausschlufs der Salzbildung ist den Anschauungen damaliger Zeit weit voraus und zeigt, dafs CLAUS die Erscheinungen kolloidaler Lösungen schon kannte oder wohl besser sie vorausahnte.

Uns gelang es nun, den direkten Nachweis für die kolloidale Natur auch dieser blauen salzsauren Lösung zu erbringen, indem wir sie der Dialyse unterwarfen. Wie die alkalische Lösung zeigte auch sie keine Spur von Diffusionsvermögen, blieb nach Entfernung der Säure gelöst und flockte mit Salzen wieder blau aus. Es ist dies übrigens ein Weg, um zu vollständig alkalifreiem Dioxyd zu gelangen, das sich nach den anderen Darstellungsmethoden kaum erhalten läfst.

Wie schon erwähnt, geht die blaue Färbung der salzsauren Lösung infolge allmählicher Änderung ihrer chemischen Natur beim Erwärmen in chromgrün, dunkelgrün und schliefslich in rotbraun, die Farbe des komplexen $IrCl_6''$-Ions über. Genau so verhält sich das violette Oxyd, welches jedoch beim Lösen in Salzsäure zunächst für kurze Zeit prachtvoll blau, dann aber ebenfalls schön chromgrün wird. Das Grün stellt also eine Mischfarbe des blauen Dioxyds und des in verdünnter Lösung gelben Natriumiridiumchlorids dar. Die kolloide Natur dieser grünen Lösung wurde im Ultramikroskop sehr deutlich nachgewiesen.

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* **39** (1846), 101 und **80** (1860), 300.

Eigenschaften des Iridiumdioxyds.[1]

Farbe. Die Abhängigkeit der Farbe von dem Hydratwassergehalt ist eine allgemeine Erscheinung bei den Oxyden der Platinmetalle. In der Regel wird eine um so hellere Farbennuance erzielt, je verdünnter die Lösungen sind, in denen die Fällung vorgenommen wird. Mit zunehmender Konzentration und Temperatur nähert sich die Farbe dem Schwarz. Dunkelfärbung tritt auch beim Erhitzen der frisch gefällten hellen Oxyde infolge Wasserverlustes ein, ja bloſses Lagern an der Luft genügt schon, um der Farbe einen dunkleren Ton zu verleihen.

Eingehende Studien in dieser Hinsicht sind von L. Wöhler[2] an den Oxyden des Platins und Palladiums gemacht worden. Auch das Iridium zeigt die eben beschriebenen Erscheinungen in charakteristischer Weise. Claus[3] erwähnt, daſs er bei der Darstellung des Dioxyds „Farbennuancen von Schwarz ins Indigoblaue bis zum Lichtblauen" erhalten habe unter Umständen, die noch nicht genügend bestimmt werden konnten. Es war ihm jedoch schon aufgefallen, daſs das Dioxyd um so dunkler zu sein pflegte, je konzentrierter die Iridiumlösung war. In der Tat, während man aus einer konzentrierten Natriumiridiumchloridlösung durch Kochen mit Alkali ein dunkelblaues, meist schwarzes Produkt erhält, pflegen die aus kolloidalen Lösungen in der Kälte ausflockenden Oxyde alle Nuancen vom lichten Marineblau bis indigoblau aufzuweisen. Selbst ein Dioxyd von schmutzigweiſser Farbe ist bei der Dialyse einer stark alkalischen Dioxydlösung von uns beobachtet, die infolge hydrolytischer Spaltung des diffundierenden Iridates das Oxyd abscheidet. Schon erwähnt wurde ferner, daſs unter gewissen Bedingungen ein Dioxyd von violetter Farbe ausflockt, das beim Trocknen an der Luft blau wird. Vollständig wasserfreies Oxyd ist schwarz, bisweilen mit blauem Schimmer, ebenso wie das sich bei der Oxydation des metallischen Iridiums bildende Dioxyd.

Wassergehalt. Ein Produkt hatte nach dem Trocknen im Schwefelsäure-Exsiccator, wo es schon vollständig schwarz erschien,

[1] Über die Sauerstoffdrucke des Iridiumdioxyds bei seiner Dissoziation (zwischen 800 und 1100°) unter Bildung fester Lösungen und über die Untersuchung der Zerfallsstufen siehe bei L. Wöhler u. Witzmann, *Z. f. Elektrochem.* **14** (1908).

[2] *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 436. 437; **46** (1905), 330. 339.

[3] *Journ. prakt. Chem.* **32** (1844), 488.

noch 14.42 % Wasser, ungefähr 2 Molekülen Hydratwasser (13.7 %) entsprechend. Beim Erwärmen im Kohlensäurestrom auf 200° gab es etwas mehr als 1 Mol Wasser ab und enthielt noch 5.94 %. Analog dem Verhalten des Platindioxyds zeigte nun das letzte Mol eine auffallend geringe Wassertension. So waren nach dem Erhitzen bei 300° noch 2.56 %, bei 400° noch 1.22 %, bei 500° immer noch 0.63 % Wasser vorhanden. Die letzten Spuren wurden erst bei 760° abgegeben. Das Erhitzen erfolgte jeweils bis zur Konstanz, doch war eine merkliche Wasserabgabe stets bereits nach ½ stündigem Trocknen beendet. Sein Verhalten ist daher das einer Absorptionsverbindung.

Löslichkeit. Über die Löslichkeit des Iridiumdioxyds in Säuren hat bereits Vauquelin[1] Versuche angestellt. Er findet, dafs es sich in Salpetersäure beim Erwärmen mit blauer Farbe löst, die dann nach langem Kochen in Violett übergeht; konzentrierte Schwefelsäure vermag es erst nach Wasserzusatz und beim Erwärmen aufzulösen. Nach Claus[2] dagegen ist es in verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure unlöslich, in Salzsäure in feuchtem Zustand leichter löslich als in trockenem. Boisbaudrans[3] Oxyd soll sich in verdünnter Schwefelsäure auflösen, jedoch nicht mehr vollständig, wenn es getrocknet oder auch nur in Lösung gekocht war. Geisenheimer[4] dagegen findet wieder, dafs das Dioxyd von allen verdünnten Säuren, selbst von Essigsäure angegriffen wird. Diese widersprechenden Angaben führt Leidié[5] auf die verschiedene Darstellungsart der Oxyde zurück.

Wenn damit die Annahme wesentlich verschiedener Modifikationen verknüpft sein soll, so sei demgegenüber in Übereinstimmung mit den Befunden von L. Wöhler[6] an den Oxyden des Platins und Palladiums darauf hingewiesen, dafs diese merkwürdigen Löslichkeitsverhältnisse leicht auf die Alterungserscheinungen zurückgeführt werden können, die alle amphoteren Oxyde mehr oder minder zeigen. Sie stehen im Zusammenhang mit dem Wassergehalt, wie die folgenden Versuche zeigen.

Das wenig saure Iridiumdioxyd ist ebenso wie das Platin-

[1] *Ann. Chim.* [1] **90** (1814), 260.
[2] *Journ. prakt. Chem.* **39** (1846), 105 u. **32** (1844), 488.
[3] *Compt. rend.* **96** (1883), 1406. 1551.
[4] *Compt. rend.* **110** (1890), 857.
[5] Encyclopédie Chim. l. c. S. 201.
[6] *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 438. 459 u. **46** (1905), 333. 342.

oxydul selbst in frisch gefälltem, feuchtem Zustand in verdünnten Alkalien überhaupt nicht, in konzentrierten nur beim Kochen spurenweise löslich. Deutlicher ist der durch den Verlust an Oberflächenenergie bedingte Einfluſs des Alterns den Säuren gegenüber. Während Salpetersäure und Schwefelsäure nur das frisch gefällte Oxyd zu „lösen" vermögen, haben sie schon auf das im Exsiccator getrocknete Hydrat mit 2 Molekülen Wasser keine Wirkung mehr. Ein wirkliches Lösungsvermögen kommt allein der Salzsäure zu infolge des gröſseren Energiegewinnes beim Bilden der komplexen rotbraunen Iridiumchlorwasserstoffsäure. Verdünnte Salzsäure „löst" das exsiccatortrockene Dioxyd in der Hitze schnell mit blauer Farbe auf, während das bei 100° getrocknete Oxyd in konzentrierter Salzsäure noch langsam braunrot in Lösung geht, noch höher getrocknetes Oxyd dagegen vollständig unlöslich ist.

In der folgenden Tabelle sind diese Verhältnisse kurz zusammengestellt.

IrO_2	2/n KOH	1/n KOH	2/n H_2SO_4	konz. H_2SO_4	2/n HNO_3	konz. HNO_3	3 Tle. konz. HCl 1 Teil konz. HNO_3	2/n HCl	konz.
frisch gefällt	unlöslich	nur beim Kochen spurenw. blau	kalt nicht — heifs langsam blau	leicht löslich blau	kalt langsam, heifs schnell blau	kalt langsam blau — heifs schnell violett	rotbraun	kalt langsam, heifs schnell blau	kalt l hei rotbr
Exsiccator trocken	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	langsam rotbraun	heifs blau	kalt l sam — h schn rotbr
bei 100° getrockn.	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	langsam rotbraun	unlöslich	kalt n heil langs braun

II. Iridiumsesquioxyd.

CLAUS[1] fällte das Sesquioxydhydrat nach Zusatz von etwas Alkohol aus einer Lösung von Sesquichlorid mit Kali als schwarzes, mit wenig Kaliumhydroxyd in der Kälte als gelbgrünes Oxyd. Er

[1] *Journ. prakt. Chem.* 39 (1846), 103 u. 80 (1860), 298. 301.

betont indessen die Schwierigkeiten der Reindarstellung, „da es unmöglich sei, das unter Sauerstoffabsorption in das blaue Dioxyd übergehende Hydrat unverändert auf einem Filter zu sammeln und gehörig auzuwaschen, um es für die Analyse vorzubereiten; von Chlor und Alkali könne es nicht völlig befreit werden“. Er empfiehlt daher, es auf trockenem Wege durch gelindes Erwärmen eines Sesquioxyddoppelsalzes mit Pottasche im Kohlensäurestrom herzustellen, ohne über den Erfolg näher zu berichten. Aus jüngerer Zeit liegen keine Angaben über das Sesquioxyd vor.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Sesquioxyds diente das Natriumiridiumsesquichlorid $Ir_2Cl_6.6NaCl.24H_2O$, das nach einer von CLAUS[1] angegebenen bequemen Methode durch Reduktion des Natriumiridiumchlorids Na_2IrCl_6 mit Schwefelwasserstoff gewonnen wurde.

Die Analyse wurde wie beim Dioxyd ausgeführt.

Darstellung auf nassem Wege. Die Schwierigkeit, reines Sesquioxyd nach CLAUS durch Zusatz von Alkohol zu erhalten, wird dadurch noch vermehrt, daſs in der Kälte gearbeitet werden muſs, da wir in der Hitze in Übereinstimmung mit LEIDIÉ[2] Reduktion der Iridiumoxyde zu Metall feststellten. Aus demselben Grund ist das von LEIDIÉ vorgeschlagene Arbeiten in einer Wasserstoffatmosphäre zu verwerfen.

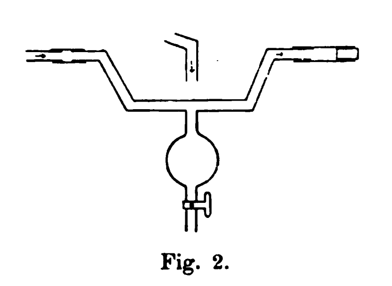
Die Herstellung des Sesquioxyds aus einer Natriumiridiumsesquichloridlösung mit Alkalien wurde daher unter vollkommenem Luftausschluſs durch Anwendung eines Kohlensäurestromes ausgeführt, der vorher zur Entfernung etwaiger Spuren Sauerstoff über drei glühende Kupferspiralen geleitet wurde. Ein in den Hals des Reaktionskolbens eingeschliffener Aufsatz gestattete unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure mit beliebigen Flüssigkeiten auszuwaschen. Ein Bunsenventil schloſs den Apparat gegen Luft nach auſsen ab.

Der Gang der Darstellung gestaltete sich dermaſsen, daſs nach dem Einfüllen der Sesquichloridlösung, die zur Befreiung von der gelöst enthaltenden Luft zum Sieden erhitzt wurde, ein lebhafter Kohlensäurestrom das System durchstrich. Nach der vollständigen Verdrängung der Luft wurde durch den Trichteraufsatz die gut ausgekochte Kaliumhydroxydlösung eingelassen. Unter allmählicher Steigerung der Temperatur des Ölbades wurde nun die Lösung zur Trockene verdampft. Dabei erwies es sich als zweckmäſsig, den Wasser-

[1] Festschrift, S. 74.

[2] Encyclopédie Chimique: Iridium, S. 198.

dampf durch eine an den Kolben anschliefsende gekühlte Vorlage (siehe Fig. 2) zu kondensieren, um das Bunsenventil nicht in seiner Wirkung zu beeinträchtigen. Durch darauffolgendes längeres Trocknen bei 200° wurde erreicht, dafs sich das Oxyd beim Umfüllen an der Luft nicht höher oxydierte. Alsdann wurde es in einem Schiffchen in Kohlensäure bis zur vollständigen Wasserabgabe auf Rotglut erhitzt, um die nun folgende Entfernung des nicht auswaschbaren Chlorids und Alkalis zu ermöglichen. Dies wurde durch Kochen mit Soda und darauf mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt. War das Oxyd vorher nur auf 300° erwärmt, so nimmt es bei dieser Operation beträchtliche Mengen Schwefelsäure auf, die selbst durch längeres Auskochen mit Wasser nicht wieder entfernt werden können.


Fig. 2.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

11.07 % O_2 und 0.3 % Na_2O,
(berechnet: 11.06 % O_2).

Ein anderes Sesquioxyd, das vor dem Auswaschen nur auf 300° erhitzt war, hatte durch Selbstoxydation Sauerstoff aufgenommen:

12.1 % O_2 und 0.75 % Na_2O.

Als das anfangs bei 200° getrocknete Hydrat im Verbrennungsofen zwecks vollständiger Entfernung des Wassers erhitzt wurde, trat bei etwa 400° eine lebhafte Sauerstoffentwickelung ein, die nach einiger Zeit aufhörte. Der von uns festgestellten[1] Unbeständigkeit des wasserfreien Sesquioxyds bei den höheren Temperaturen entsprechend, ist diese Erscheinung auf die Umwandlung des Sesquioxyds in metallisches Iridium und Dioxyd zurückzuführen, die hier nicht glatt nach der Gleichung

$$2Ir_2O_3 = Ir + 3IrO_2$$

erfolgt, sondern infolge zu schnellen Erwärmens mit wenig Sauerstoffentwickelung verbunden ist. Die Zersetzungsdrucke eines mit dieser Substanz ausgeführten Dissoziationsversuches zeigten demgemäfs dieselben Werte wie mit geringen Mengen Sesquioxyd verunreinigtes Dioxyd.

Darstellung auf trockenem Wege. Danach stand zu erwarten, dafs die von CLAUS[2] angegebene Herstellung des Sesquioxyds auf trockenem Wege durch gelindes Glühen eines Gemenges

[1] *Z. f. Elektrochem.* **14** (1908).
[2] *Journ. prakt. Chem.* **39** (1846), 103.

von Kaliumiridiumsesquichlorid mit Pottasche im Kohlensäurestrom zu keinem befriedigenden Ergebnis führen würde. Dagegen ist es bei sehr vorsichtigem Erwärmen möglich, dafs die Umwandlung des primär gebildeten Sesquioxyds in Dioxyd und Metall sehr langsam und ohne Sauerstoffentwickelung vor sich geht, so dafs ein Gemisch vom Sauerstoffgehalt des Sesquioxyds entstehen kann.

11.07 % O_2 und 0.24 % K_2O (berechnet 11.06 % O_2).

Claus[1] betont auch, dafs man sehr vorsichtig bei schwacher Hitze arbeiten müsse, damit sich das Oxyd nicht reduzieren könne, und diese Angabe ist offenbar dem Umstand zuzuschreiben, dafs seine Oxyde zuweilen weniger Sauerstoff enthielten, als dem Sesquioxyd entspricht. In Übereinstimmung hiermit entstand auch bei unseren Versuchen zweimal eine Substanz mit ungenügendem Sauerstoffgehalt, obwohl der Boden des Platintiegels nur bis zur gelinden Rotglut erhitzt wurde.

1. 9.17 % O_2, (K_2O nicht bestimmt)
2. 8.39 % O_2 und 0.18 % K_2O (berechnet 11.06 % O_2).

Dies letzte Produkt, das vollkommen einheitlich erschien, zeigte Gleichgewichtsdrucke, die den bei der Zersetzung von Dioxyd in fester Lösung beobachteten entsprechen.

Da das Erhitzen der Mischung eines Sesquichloriddoppelsalzes mit Pottasche demnach nur ein Gemenge von Dioxyd und Metall, im günstigsten Fall mit dem theoretischen Sauerstoffgehalt 11.06 % liefert, so ist die Darstellung reinen Sesquioxyds auf diesem Wege nicht möglich. Um letzteres wirklich zu erhalten, mufs man sich also der Herstellungsweise auf nassem Wege bedienen. Da aber hierbei Erhitzen auf hohe Temperatur, wie es die Trocknung und Reinigung durch Auswaschen benötigt, vermieden werden mufs, so wird eine Reindarstellung des wasserfreien Sesquioxyds mit Schwierigkeiten verknüpft sein und ist bis jetzt jedenfalls noch nicht gelungen.

Eigenschaften.

Farbe und Wassergehalt. Hinsichtlich der Farbe des frisch gefällten und nicht ganz reinen Sesquioxydhydrats gelten ähnliche Verhältnisse wie beim Dioxyd. Erhitzt man eine Iridiumsesquichloridlösung an der Luft mit Soda oder Pottasche, so entsteht

[1] *Journ. prakt. Chem.* **39** (1846), 103.

kein Niederschlag, sie färbt sich vielmehr allmählich blau, indem durch Oydxation Dioxyd entsteht. Arbeitet man hingegen in verdünnter Lösung in einer Kohlensäure-Atmosphäre, so scheidet sich beim Erhitzen nach einiger Zeit Sesquioxyd mit der charakteristischen grünen Farbe ab, die je nach den Bedingungen von grün-weifser bis dunkelgrüner Nuance ist. Nach CLAUS[1] bildet sich ein ebenso gefärbter Niederschlag auch, wenn man eine verdünnte Iridiumlösung in einer bis oben gefüllten verschlossenen Flasche mit wenig Kaliumhydroxyd längere Zeit stehen läfst. Wie aber mit einem Karbonat oder verdünntem Ätzkali in der Regel ein grünes, so entsteht mit mehr Ätzkali gewöhnlich ein schwarzes Sesquioxydhydrat, sicher wenn man in der Hitze oder in konzentrierter Lösung arbeitet. In analoger Weise bedingt beim Rhodium[2] ein Alkalikarbonat ein gelbes, Ätzkali ein schwarzes Sesquioxyd. Die verschiedene Färbung, je nach der Konzentration der OH'-Ionen und damit der Geschwindigkeit, mit der sich das Oxyd bildet, wird auch hier auf verschiedenen Wassergehalt zurückzuführen sein. Dafür spricht der Umstand, dafs eine verdünnte Ätzkalilösung auf die feste grüne Modifikation des Sesquioxyds nicht einzuwirken vermag, während sich dieselbe beim Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge schwarz färbt, und zwar um so schneller, je stärker die Konzentration derselben ist. Damit wächst auch die Geschwindigkeit der Oxydation der Substanz zu Dioxyd, ein Vorgang, den man durch den Übergang der schwarzen Farbe der Flüssigkeit, durch suspendiertes Sesquioxydhydrat bedingt, in blau verfolgen kann.

Während das Sesquioxyd in saurer Lösung, also als Chlorid, sehr beständig ist, im Gegensatz zum Tetrachlorid H_2IrCl_6), das beim Erhitzen allmählich Chlor abgibt, stellt in alkalischer Lösung bei Luftzutritt das Dioxyd die beständigere Oxydationsstufe dar, ähnlich dem Verhalten des Manganchlorids in saurer bzw. des Mangandioxyds in alkalischer Lösung. Es bedeutet dies aber nur, dafs die Oxyde sich beide aus Metall und Sauerstoff exoenergetisch bilden, während der Komplex des Tetrachlorids bei 100° endo- der des Trichlorids exoenergetisch aus seinen Zerfallsprodukten entsteht.

Bezüglich des Sauerstoffdruckes des Sesquioxydhydrats im Vergleich zu dem des wasserfreien Sesquioxyds zeigt sich die auffallende Erscheinung, dafs der des Hydrats bei gewöhnlicher Temperatur

[1] *Journ. prakt. Chem.* 80 (1860), 298.
[2] CLAUS, *Journ. prakt. Chem.* 80 (1860), 297

niedriger ist als der des Dioxyds, da jenes beständig ist, sich unter Luftausschlufs in dieses nicht umwandelt, bei Rotglut dagegen das Sesquioxyd höheren Sauerstoffdruck besitzt als das Dioxyd und daher, wie erwähnt, in dieses und Metall zerfällt.

Bestimmungen des Hydratwassergehaltes bei den höheren Temperaturen wurden wegen der Unbeständigkeit und der Verunreinigung des Sesquioxyds nicht angestellt.

Löslichkeit. Die Versuche wurden mit frisch gefälltem grünen Sesquioxydhydrat vorgenommen. Wie schon erwähnt, löst verdünnte Kalilauge dasselbe nicht oder nur spurenweise. Verdünnte Schwefelsäure löst das Sesquioxyd kolloidal nur sehr langsam, vollständig erst nach Tagen mit olivengrüner Farbe. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es sofort rotgelb gelöst, wahrscheinlich zu Sulfat. Oxydierende Wirkung hat die Salpetersäure, indem sie, heifs in verdünntem, schon kalt in konzentriertem Zustande das Sesquioxyd schnell in blaues Dioxyd verwandelt und kolloidal durch Anätzen in Lösung bringt. Wie beim Dioxyd, so kommt auch beim Sesquioxyd nur der heifsen oder konzentrierten Salzsäure ein Lösungsvermögen zum komplexen Salz zu. Verdünnt löst sie allmählich, schnell in der Hitze mit olivengrüner Farbe, die beim Konzentrieren in rotgelb übergeht. Dasselbe tritt schneller mit konzentrierter Salzsäure ein. Die olivengrüne Farbe stellt nur eine kolloidale Auflösung des Oxyds dar, während das Rotgelb dem komplexen Sesquichloridion $IrCl_6'''$ eigen ist. Dafür spricht der Umstand, dafs die olivengrüne Auflösung des Sesquioxyds in verdünnter Schwefelsäure beim Kochen unverändert bleibt, während die Farbe beim Zusatz von Salzsäure zunächst heller wird und schliefslich in rotgelb übergeht, eine Erscheinung, die in analoger Weise beim Rhodium beobachtet wird.

Vom zweiwertigen Iridium ist bisher nicht mehr bekannt als die Existenz einiger Doppelsalze mit schwefligsauren Alkalien, die von CLAUS[1] und SEUBERT[2] untersucht worden sind, von dem allgemeinen Typ

$$IrSO_3 . 3 M_2SO_3 + n H_2O.$$

Alle Versuche aber, das Iridiumchlorür in freiem Zustand darzustellen, sind bisher ohne Erfolg gewesen.[3]

[1] *Journ. prakt. Chem.* 42 (1847), 354.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 11 (1878), 1761.
[3] WITZMANN, Dissert., Karlsruhe 1907, S. 57.

Zur Darstellung des Iridiumoxyduls ist man also gezwungen, auf die roten schwefligsauren Doppelsalze zurückzugreifen. Behandelt man die Auflösung mit Kalilauge, so geht die rote Farbe ohne Abscheidung eines Niederschlages in hellgelb über, um bei längerem Kochen violett und schliefslich blau zu werden infolge Oxydation zu Dioxyd. Neutralisiert man aber die gelbe Lösung vorsichtig mit einer Säure, so fällt ein flockiger weifser Niederschlag aus, der, wie bereits von CLAUS[1] festgestellt und von uns bestätigt werden konnte, beträchtliche Mengen schwefliger Säure enthält, also nicht das gesuchte Oxydul, sondern ein saures, schwefligsaures Doppelsalz darstellt.

In einigen Handbüchern[2] findet sich die Angabe, dafs das Schmelzen der roten Krystalle mit Pottasche im Kohlensäurestrom zum Oxydul führe. Abgesehen von der Unbeständigkeit desselben bei hoher Temperatur, welche unsere oben erwähnten Ergebnisse der Dissoziationsspannung des Dioxyds gezeigt haben, tritt bei dieser Darstellungsweise infolge der Gegenwart der schwefligen Säure natürlich Reduktion zu Metall ein, wie vorauszusehen ist, und wie bei einem Versuche festgestellt werden konnte.

Das Iridiumoxydul scheint also derartig hohe Zersetzungsdrucke zu haben, dafs auch sein Hydrat nicht bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig ist, ein Ergebnis, das aber um so weniger verwunderlich erscheint, da schon das Iridiumchlorür nur in Form eines Doppelsalzes erhalten werden kann.

III. Iridiumtrioxyd.

Fast alles, was über das Iridiumtrioxyd bisher bekannt ist, danken wir den Arbeiten von CLAUS.[3] Das Gesamtresultat seiner Untersuchung findet sich in folgendem Passus seiner Publikation: „Glüht man 1 Teil Iridium mit 5—6 Teilen Salpeter 2 Stunden hindurch in einem Silbertiegel, so erhält man eine schwarz-grüne Masse, die sich zum Teil in Wasser mit tief indigoblauer Farbe löst (basisch iridiumsaures Kali), während ein schwarzes krystallinisches Pulver zurückbleibt (saures iridiumsaures Kali). Dies Pulver ist nach dem Auswaschen vollkommen neutral und geschmacklos, entwickelt beim

[1] *Journ. prakt. Chem.* **42** (1847), 354.

[2] GMELIN-KRAUT III (6. Aufl.), S. 1291.

[3] *Journ. prakt. Chem.* **39** (1846), 101 und **85** (1862), 147. 158.

Übergiefsen mit Salzsäure viel Chlor und löst sich, wenngleich sehr langsam, mit indigoblauer, sehr intensiver Farbe vollkommen auf. Es besteht das Pulver aus:

61.79 % Iridium
11.89 % Kali
14.99 % Sauerstoff
11.33 % Wasser.

Berzelius[1] macht die Beobachtung, dafs Iridiumdioxyd mit einem Alkaligehalt von 4.27 % einmal bei längerem Erhitzen bei 180° nach einer Mittelzahl von 3 Analysen 17.13 % Sauerstoff (statt 14.22 %) enthielt. Er zieht daraus den Schlufs, dafs sich Iridiumdioxyd in Verbindung mit einer Base höher oxydieren kann, vielleicht zu der Verbindung, die beim Schmelzen von Iridium mit Kali und Salpeter entsteht. Nach Leidié und Quennessen[2] soll es beim Schmelzen von Iridium mit Natriumsuperoxyd entstehen. Die beiden Forscher geben nicht an, ob sie das entstehende Produkt analysiert haben, oder ob sie ihre Annahme nur auf das Entstehen der blauen Schmelzlösung gründen, die nach Claus als basisches Iridat der Stufe IrO_3 galt.

Aus diesen Angaben geht hervor, dafs jedenfalls ein höheres Oxyd als Iridiumdioxyd besteht; dafür spricht auch die Chlorentwicklung beim Behandeln der Produkte mit Salzsäure. Was jedoch die quantitative Zusammensetzung des Oxyds anbelangt, so ist sogar zu bezweifeln, dafs das Iridiumtrioxyd überhaupt schon mit dem theoretischen Sauerstoffgehalt dargestellt worden ist. Denn es existiert nur die erwähnte einzige Analyse von Claus, welche der stöchiometrischen Formel $2IrO_3.K_2O.4H_2O$ annähernd entspricht. Claus gibt indessen die Methode seiner Analyse nicht an, und an den Oxyden des Platins und Palladiums ist früher von L. Wöhler[3] gezeigt worden, welchen Irrtümern man sich leicht aussetzt durch indirekte Sauerstoffbestimmung und fehlerhafte Berechnung. Bestärkt wird man nach unseren bisherigen Erfahrungen in der Vermutung eines gleichen Irrtums beim Iridiumtrioxyd durch die Bemerkung Leidiés,[4] der selbst über die Oxyde des Iridiums gearbeitet hat:

[1] *Berzelius Jahresber.* 25 (1846), 212.
[2] *Bull. soc. chim.* 27 (1902), 179.
[3] *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 436 und 46 (1905), 330.
[4] Encyclopédie Chimique: Iridium, S. 216.

„Jusqu'à présent l'existence d'un trioxyde d'iridium IrO_3 reste douteuse."

Darstellung.

Analyse. Der bedeutende Alkaligehalt des Trioxyds bedingt es, zur Entfernung des Wassers die Substanz nicht, wie beim Dioxyd beschrieben, in Kohlensäure, sondern in sauerstofffreiem Stickstoff zu glühen. Beim Glühen in Wasserstoff, wie es zur Bestimmung des Sauerstoffs geringer Tension erforderlich ist, mufs der letztere aus der Menge des bei der Reduktion gebildeten Wassers berechnet werden, da das in der Substanz enthaltene Alkali sich bei der angewandten hohen Temperatur verflüchtigt und eine Differenzbestimmung ausschliefst. Da das mittels der Kali-Salpeterschmelze im Silbertiegel hergestellte Trioxyd immer silberhaltig ist, so mufs der Rückstand nach der Alkalibestimmung noch mit Salpetersäure ausgezogen werden.

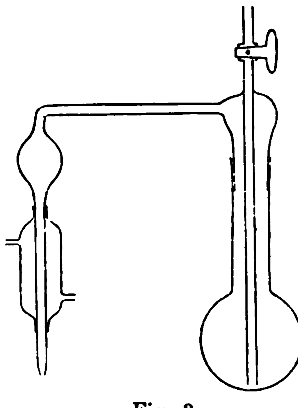


Fig. 3.

Eine weit bequemere Methode, die zugleich weniger Zeit und Sorgfalt erfordert und der zahlreichen Fehlerquellen der indirekten Methode entbehrt, wurde in der Bestimmung des Trioxydsauerstoffes durch seine Oxydationswirkung gegen konzentrierte Salzsäure gefunden.

Das hierbei gebildete Chlor wird ähnlich der Bunsenschen Braunsteinbestimmung in dem zu diesem Zweck konstruierten bequemen Apparat (s. Fig. 3)[1] entwickelt, in vorgelegtes Jodkalium eingeleitet und mit $^1/_{100}$ normal Natriumthiosulfatlösung titriert. Das Iridiumtrioxyd geht in Kaliumiridiumchlorid K_2IrCl_6 über. Durch Reduktion dieser Lösung mit Hydrazinsulfat bestimmt man den Iridiumgehalt in sehr bequemer Weise, woraus sich die diesem entsprechende Menge Dioxydsauerstoff nach der Gleichung ergibt:

$$Ir : IrO_2 = \text{gefundenes Metall} : x.$$

[1] Einzelheiten der Ausführung siehe in Witzmanns Dissertation, S. 63. Der Apparat hat sich auch für die analoge Mangandioxydbestimmung im Braunstein sehr gut bewährt, da er das Zurücksteigen der Vorlageflüssigkeit und die Verflüchtigung von Jod verhindert.

In Verbindung mit dem jodometrisch festgestellten Trioxydsauerstoff hat man nun die Daten, die zur Berechnung des Verhältnisses von Iridium zu Sauerstoff erforderlich sind.

Zur Bestimmung des Alkaligehaltes dampft man die Iridiumchloridlösung, anstatt sie mit Hydrazinsulfat zu reduzieren, in einem zuvor gewogenen Platintiegel zur Trockene und glüht schwach in Wasserstoff, wobei sich metallisches Iridium und Chlorkalium bilden. Nach dem Wägen zieht man letzteres mit heifsem Wasser aus. Eine abermalige Wägung ergibt dann sowohl das Gewicht des metallischen Iridiums als auch das des Chlorkaliums, aus dem man durch Umrechnung den Alkaligehalt findet.

Darstellungsmethoden. 1. Nach dem Clausschen Verfahren[1] wurde metallisches Iridium mit 2 Teilen Salpeter und 1—$1^1/_2$ Teilen Ätzkali $1^1/_2$—2 Stunden im Silbertiegel auf starke Rotglut erhitzt. Im Interesse eines schnellen Aufschliefsens ist es erforderlich, das Metall in möglichst fein gepulvertem Zustand anzuwenden. Die flüssige Schmelze giefst man auf ein blankes Kupferblech, worauf man sie nach dem Erkalten in einer Reibschale zerkleinert und mit Wasser übergiefst. Dabei erhält man als unlöslichen Rückstand ein schwarzes Pulver, nach Claus saures iridiumsaures Kali, und eine tiefblaue Lösung, nach Claus ein basisches Iridat. Nach dem Abgiefsen der Lösung schlämmt man das spezifisch leichtere Iridat von dem noch unaufgeschlossenen Teile ab und unterwirft letzteren noch einmal der Schmelze. Ein sicheres Kriterium für die vollständige Überführung des Metalles in Oxyd besteht darin, dafs sich eine Durchschnittsprobe vollständig beim Kochen in konzentrierter Salzsäure löst.

Das bis zum Verschwinden der Salpeter- und Alkalireaktion ausgewaschene Oxyd wurde analysiert:

	1a.			1b.	
Ir	= 63.37 %	17.43 % auf wasser- u. alkalifreies Oxyd berechnet.	Ir	= 63.11 %	
O_2	= 13.38 „		O_2	= 13.32 „	(17.44 %)
H_2O	= 9.14 „		H_2O	= 9.68 „	
K_2O	= 11.50 „		K_2O	= 11.27 „	
Ag	= 2.63 „		Ag	= 2.85 „	
	100.02			100.23	

(für IrO_3 berechnet 19.9 % O_2)

Zwei andere Proben ergaben:

2. 16.15 % O_2; 3. 17.63 % O_2.

[1] Festschrift, Dorpat 1854, S 7.

Es zeigt sich also hier die auffallende Tatsache, daſs ein Produkt mit dem theoretischen Sauerstoffgehalt des Trioxyds (19.9 %) nicht entsteht.

2. Nach LEIDIÉ und QUENNESSEN[1] stellt das Schmelzen von Iridium mit Natriumsuperoxyd ein weiteres Verfahren zur Gewinnung des Iridiumtrioxyds dar. Analytische Belege dafür liegen nicht vor.

Die stark oxydierende Wirkung des Natriumsuperoxyds auf alle Metalle nötigte dazu, zwecks Herstellung von analysenreinem Material, die Schmelzen in einem aus mehreren Teilen zusammengeschweiſsten Iridiumtiegel vorzunehmen, der natürlich stark angegriffen wurde. Ein inniges Gemenge von 1 g Iridiumschwamm mit der sechsfachen Menge Natriumsuperoxyd wurde 1 Stunde lang darin auf Rotglut erhitzt, so daſs die Masse eine zähflüssige Beschaffenheit annahm. Beim Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser rief die Zersetzung des Natriumsuperoxyds eine lebhafte Sauerstoffentwickelung hervor, während sich die Flüssigkeit gleichzeitig grün, bisweilen blau färbte. Das feinpulverige schwarze Reaktionsprodukt wurde von den unangegriffenen Metallteilen sorgfältig abgeschlämmt und von neuem der Schmelze unterworfen, so daſs das zum Schluſs erhaltene Oxyd vollständig frei von metallischem Iridium war. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

1. Ir $= 68.74\,\%$
$O_2 = 14.0$ „ (17.0 % auf wasser- u. alkalifreies Oxyd berechnet)
$Na_2O = 7.28$ „
$H_2O = 10.0$ „

100.02

Damit stimmen weitere Sauerstoffbestimmungen überein: 17.6 % O_2; 17.51 % O_2 (berechnet für $IrO_3 = 19.9\,\%$).

Also entstehen auch nach dieser Methode nur Produkte mit ungenügendem Sauerstoffgehalt.

3. Die Fähigkeit alkalihaltigen Iridiumdioxyds, sich beim Erhitzen in Sauerstoff höher zu oxydieren, bietet eine weitere Möglichkeit, zu Iridiumtrioxyd zu gelangen, die weiter unten behandelt wird.

4. Schlieſslich bildet sich, wie wir fanden, das Iridiumtrioxyd noch durch anodische Oxydation bei der Elektrolyse einer stark alkalischen blauen Dioxydlösung bei 20°.

[1] *Bull. soc. chim.* 27 (1902), 179.

Die Versuchsanordnung war derart, daſs bei Anwendung von Platinelektroden die alkalische Iridiumoxydlösung sich in einer kleinen Tonzelle befand, während in dem äuſseren Kathodenraum eine Auflösung von Natriumcarbonat enthalten war. Die blaue Farbe der Lösung verschwand allmählich, um bei längerer Versuchsdauer einem dunklen Grün Platz zu machen; gleichzeitig setzte sich am Boden der Zelle ein schwarzer Niederschlag ab. Nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der Hypochloritreaktion ergab die jodometrisch ausgeführte Analyse

17.13 % und 17.12 % O_2.

Der Mindergehalt an Sauerstoff (IrO_3: 19.9 %) dürfte in diesem Falle darauf zurückzuführen sein, daſs ein Teil des kolloidalen Dioxyds infolge zu frühzeitigen Ausflockens und Absetzens der Oxydation entzogen worden ist.

Die anodische elektrolytische Oxydation einer neutralen bis schwach sauren violetten Iridiumnitratlösung, wobei als kathodischer Depolarisator Salpetersäure verwendet wurde, führte dagegen nur zur Ausflockung des Dioxyds:

14.26 % und 14.30 % O_2.

Auch der Versuch, Iridiumdioxyd bei der Entstehung aus Sesquioxyd im statu nascendi noch höher zu oxydieren, indem in eine schwach alkalische Natriumiridiumchloridlösung Ozon eingeleitet wurde, führte nicht zu dem gewünschten Erfolg. Das körnig ausfallende gut auswaschbare Oxyd ergab bei der Analyse

14.23 % und 14.3 % O_2,

war also nur Dioxyd (14.22 %).

In stark alkalischer Lösung erfolgte gar keine Fällung.

Untersuchung der Schmelzlösung.

Die zwei erwähnten Schmelzverfahren zur Darstellung des Iridiumtrioxyds liefern einen festen schwarzen Rückstand und eine blau bis grün gefärbte Lösung.

Über den Charakter der letzteren ist experimentell nichts bekannt. Sainte-Claire Deville und Debray[1] vermuten in ihr eine Verbindung von der Zusammensetzung IrO_4, die also den Ruthenium-

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* 85 (1862), 158.

und Osmiumpersäuren entsprechen würde. Da ihr jedoch die diesen eigentümliche Flüchtigkeit abgeht, glaubt CLAUS[1] konsequenter ihr die Formel IrO_3 geben zu sollen, in Analogie mit dem Eisen, Chrom, Ruthenium und Osmium, die, mit Salpeter geschmolzen, ebenfalls Metallsäuren geben mit 3 Äquivalenten Sauerstoff. Während er dann den festen Rückstand als saures Iridat anspricht, nimmt er in der Lösung ein basisches Iridat an. GEISENHEIMER[2] hat dann weiter festgestellt, dafs die Schmelze des Iridiums mit Natriumhydroxyd und Natronsalpeter schon beim Behandeln mit Wasser Sauerstoff entwickelt und nimmt dabei an, dafs das basische Iridat diese teilweise Zersetzung erleidet, und ferner, dafs die erhaltene blaue Lösung von „Iridat" sich beim Versetzen mit Chlorammonium schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen, unter Abscheidung von Dioxyd vollkommen zersetzt.

Dieses letzte analytische Resultat der Abscheidung von Dioxyd konnte bereits weiter vorn bestätigt werden. Um nun in der blauen Lösung ein basisches Iridiumtrioxyd nachzuweisen, sollte die Sauerstoffentwickelung bei der Dioxydabscheidung mittels Salmiak verfolgt werden.

Der Versuch wurde in dem SCHLÖSINGschen Apparat[3] vorgenommen, der sonst zur Bestimmung der Salpetersäure aus dem entwickelten Stickoxyd dient. Um einen Verbrauch von Sauerstoff durch Oxydation von Kaliumnitrit auszuschliefsen, wurde die blaue nitritfreie Lösung verwandt, die beim Schmelzen von zuvor hergestelltem, sogenanntem sauren Iridat mit Kaliumhydroxyd erhalten worden war. Es entwich jedoch nur 1 ccm N_2 und 0.2 ccm O_2. Eine Sauerstoffentwickelung tritt also nicht auf, die von CLAUS gemachte Annahme eines blauen basischen Iridates der Oxydationsstufe IrO_3 in der Schmelzlösung liefs sich also nicht bestätigen. Dagegen führte das bereits beschriebene Verhalten derselben im Ultramikroskop, bei der Dialyse und Kataphorese, sowie beim Behandeln mit Elektrolyten zu dem Ergebnis, dafs in ihr eine Kolloidverbindung des Dioxyds, IrO_2, mit Alkali vorliegt, der das letztere durch vorsichtige Dialyse zu entziehen ist; ganz ähnlich wie nach den Arbeiten VAN BEMMELENS[4] Wasser-

[1] *Journ. prakt. Chem.* **85** (1862), 158.
[2] *Compt. rend.* **110** (1890), 857.
[3] Siehe: TREADWELL, Quantitative Analyse. S. 315.
[4] *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 248.

glas nur eine Absorptionsverbindung von Kieselsäure mit wechselndem Alkaligehalt ist.

Eigenschaften des Iridiumtrioxyds.

Existenzbedingungen bei höherer Temperatur. Wie schon erwähnt, ist das Iridiumdioxyd imstande, in alkalihaltigem Zustand Sauerstoff aufzunehmen und sich höher zu oxydieren. Um nun die Maximaltemperatur kennen zu lernen, bei der am schnellsten Iridiumtrioxyd in reinem Sauerstoff aus Dioxyd zu erhalten ist, sollten seine Existenzbedingungen bei wechselnder Temperatur untersucht werden. Die statische Methode, die beim Dioxyd zum Ziele führte, erwies sich für diesen Zweck als unbrauchbar, da der wechselnde Alkaligehalt des Iridates eine eindeutige Bestimmung des Dissoziationsdruckes unmöglich macht.

Man war daher genötigt, die Gleichgewichtsbedingungen des Iridiumtrioxyds wenigstens für einen ganz bestimmten Alkaligehalt bei festgelegtem Druck und bestimmter Temperatur festzustellen.

Dazu wurde reiner Sauerstoff über alkalihaltiges Dioxyd geleitet und bei verschiedenen Temperaturen nach eingetretener Gewichtskonstanz der Trioxyd-Sauerstoffgehalt jodometrisch ermittelt.

Ein mit seinem gleichen Gewicht Alkali versetztes Iridiumdioxyd zeigte bei 250—300° nach der Analyse eine Sauerstoffaufnahme von 3.5 %. Die Analyse des mit Wasser kalt und dann heifs gewaschenen Produktes ergab:

$$17.57\,\%\ O_2 \text{ und } 17.40\,\%\ O_2\ (IrO_3 \text{ hat } 19.9\,\%),$$

während die direkt dem Schiffchen entnommene, unausgewaschene Substanz 23.32 % O_2 lieferte, weil eine gröfsere Menge Natriumsuperoxyd darin enthalten war. Um nicht zu falschen Resultaten zu gelangen, müssen daher die Oxyde vor der Analyse sorgfältig ausgewaschen werden. Ein Dioxyd mit nur etwa 10 % Alkali ergab folgende Resultate: Nach dem Erhitzen auf

240° : 17.72 und 17.76 % O_2,
380° : 16.60 und 16.70 „ O_2,
800° : 14.78 und 14.89 „ O_2.

Bei mäfsiger Alkalikonzentration hat also die Steigerung der Temperatur über 300° hinaus sogar einen Rückgang des Sauerstoffgehaltes zur Folge.

Der Versuch, ein noch höher prozentiges Trioxyd zu erhalten durch Herabgehen mit der Temperatur unterhalb 240°, führte zu keinem besseren Ergebnis, da die Reaktionsgeschwindigkeit dann aufserordentlich gering ist. Ein unter gleichen Verhältnissen bei 120° 24 Stunden lang erhitztes Dioxyd enthielt daher nur 15.84 % O_2.

Verhalten gegen Wasser, Natriumperoxyd und gegen Schwefelsäure.

Aussichtsreich war es danach durch einen grofsen Überschufs von Alkali zu einer gröfseren Sauerstoffaufnahme zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde daher das bei der Kali-Salpeterschmelze erhaltene Gemisch von Iridiumtrioxyd und -Dioxyd von 16.9 % Sauerstoffgehalt mit der 15fachen Menge Kaliumhydroxyd im Silbertiegel 1½ Stunden lang im Sauerstoffstrom bis zur Rotglut erhitzt. Durch die Analyse konnten jedoch auch hier nur 16.9 % und 17.06 % O_2 ermittelt werden.

Ebensowenig nützte zur Erzeugung reinen Iridiumtrioxyds ein fortgesetztes Schmelzen ein und derselben Menge des Gemisches mit Kali und Salpeter. Dasselbe enthielt

nach der	1.	Schmelze	17.01 %	O_2,
„ „	2.	„	16.9 „	O_2,
„ „	3.	„	16.9 „	O_2.

Für die merkwürdige Tatsache, dafs mittels keiner der verschiedenen Darstellungsmethoden der theoretische Sauerstoffgehalt von 19.9 % erreicht werden kann, er vielmehr nicht über 17.7 % hinausgeht, gibt die Zersetzung des entstandenen Trioxyds bei der Auslaugung der Schmelze mit Wasser die Erklärung.

Um den Einflufs des Wassers zuerst festzustellen, wurde Trioxyd mit 17.55 % O_2 12 Stunden mit Wasser auf dem Wasserbad erhitzt. Es enthielt darauf noch

17.1 % O_2 und 16.9 % O_2,

hatte also nur etwa 0.5 % Sauerstoff verloren. Eine andere Substanz wurde 6 Stunden mit Wasser auf 200° erhitzt, wonach immer noch

15.68 und 15.4 % O_2

statt der ursprünglichen 17.0 % Sauerstoff darin vorhanden waren. Da bei der Darstellung des Iridiumtrioxyds stets nur kaltes Wasser

verwandt und nur wenige Male mit heifsem ausgewaschen wurde, so ist also eine Zersetzung durch Wasser kaum anzunehmen.

Intensiver ist dagegen die Einwirkung des Natriumsuperoxyds auf Iridiumtrioxyd. Nach längerem Kochen, wobei von Zeit zu Zeit neue Portionen Natriumperoxyd in die ebenfalls öfters erneuerte Flüssigkeit eingetragen wurden, war das Trioxyd sehr weitgehend zu Dioxyd reduziert worden. Die Analyse ergab statt 17.6 % O_2:

15.1 % und 15.2 % O_2.

Da bei den angewandten Darstellungsarten des Iridiumtrioxyds, die auf einer schmelzenden Behandlung von metallischem Iridium oder Dioxyd mit Ätzalkalien und Oxydationsmitteln beruhen, Natriumsuperoxyd entsteht, so liegt die Möglichkeit partieller Reduktion des Trioxyds durch Natriumperoxyd sehr nahe. Es läfst sich damit auch das Entstehen der blauen Lösung erklären, die wie oben gezeigt wurde, kolloidales Dioxyd darstellt. Die um etwa 2 % Sauerstoff zu niedrig gefundene Zusammensetzung des Trioxyds hat dann darin ihren Grund, das während des Lösens Iridiumdioxyd entsteht und zum Teil das unlösliche Trioxyd verunreinigt, zum Teil aber kolloidal infolge des Alkaligehaltes in Lösung geht, aus welcher es erst bei längerem Stehen oder beim Erwärmen ausflockt.

Mit verdünnter Schwefelsäure zeigt das Iridiumtrioxyd die merkwürdige Erscheinung, dafs bereits in der Kälte eine lebhafte Sauerstoffentwickelung zu beobachten ist, vielleicht infolge Entziehung von Alkali, dafs aber dann die Zersetzung nur äufserst langsam fortschreitet; denn nach stundenlangem Erhitzen auf dem Wasserbad zeigte die Substanz noch immer

16.0 % und 16.11 % O_2,

enthielt aber auch immer noch 2 % Alkali, das ihr anscheinend hierbei nicht zu entziehen ist.

Auf Alkohol, Essigsäure und andere organische Substanzen wirkt das Iridiumtrioxyd beim Kochen oxydierend, wie durch Kohlensäureentwickelung festgestellt werden konnte.

Versuch zur Darstellung von alkalifreiem Iridiumtrioxyd.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen war es von vornherein wenig wahrscheinlich, dafs sich ein alkalifreies Trioxyd oder

wenigstens eine beträchtliche Oxydation des alkalifreien Dioxyds zu Trioxyd erhalten läfst.

Wegen der grofsen Hartnäckigkeit, mit der das Alkali festgehalten wird, konnte trotz wiederholten Auskochens mit verdünnter Schwefelsäure nur ein Produkt erhalten werden, das noch Spuren (0.2 %) K_2O enthielt. Sein Sauerstoffgehalt betrug seiner Formel entsprechend 14.2 %. Dasselbe wurde nun bei verschiedenen Temperaturen im Sauerstoffstrom bis zu konstantem Gewicht erhitzt und analysiert. Es enthielt bei

290°: 15.44 % O_2,
340°: 15.18 „ O_2,
500°: 15.0 „ O_2.

Daraus geht hervor, dafs ein alkalifreies Iridiumtrioxyd nicht herstellbar ist. Der aufgenommene Sauerstoff ist vielleicht sogar nur der Gegenwart der Spur Alkali zu danken, von dem kleine Mengen genügen, um eine verhältnismäfsig hohe Sauerstoffaufnahme zu ermöglichen.

Es steht dies im Einklang mit der Tatsache, dafs auch die bis jetzt bekannten analogen Oxyde der anderen Platinmetalle RuO_3, OsO_3 und RhO_3 nur in alkalihaltigem Zustand dargestellt werden konnten.

Vom Platin und Palladium sind analoge Oxyde nicht bekannt. Hier zeigen ähnliches Verhalten die nächst niederen Oxyde, das Palladiumdioxyd und Platindioxyd. Während dieses zwar alkalifrei beständig ist, aber nur sehr schwer frei von Alkali erhalten werden konnte, ist das Palladiumdioxyd[1] alkalifrei sehr wenig beständig und konnte daher frei von Alkali nur bei niedriger Temperatur und auch dann nur vereinzelt in theoretischer Zusammensetzung erhalten werden. Kleine Mengen Alkali genügen indessen, es beständig zu machen, ähnlich dem Iridiumtrioxyd.

Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, dafs in diesem Iridiumtrioxyd nach der Annahme von Claus eine chemische Verbindung von Iridiumoxyd mit Alkali nach bestimmtem stöchiometrischen Verhältnis vorliegt, obwohl die teilweise Bildung einer solchen nicht ausgeschlossen sein soll. Vielmehr wird man auch hier wie bei anderen schwachen Säuren, Zinndioxyd, Kieselsäure, Palladiumdioxyd, Platindioxyd, nach den Versuchen von van Bemmelen[2]

[1] L. Wöhler und König, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 327.
[2] *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 343.

eine **Kolloidverbindung** annehmen müssen, die einer chemischen bis auf die stöchiometrischen Verhältnisse sehr ähnlich ist, und in welcher wechselnde kleine Mengen Alkali gröfsere Mengen sauren Oxyds zu binden vermögen.

Zusammenfassung.

1. Zur Darstellung des Dioxyds wurde die Fällung einer Natriumiridiumchloridlösung mit Alkalien als geeignetste Methode erkannt und dafür ausgearbeitet. Die Methode von Geisenheimer, Dioxyd durch längeres Kochen von Iridiumtrioxyd mit Chlorammonium herzustellen, erwies sich nicht brauchbar.

2. Die bei der Darstellung erhaltenen violetten und blauen Lösungen wurden als kolloidale Lösungen von Dioxyd charakterisiert, ebenso die blaue und grüne Lösung, die beim Auflösen von Dioxyd in Salzsäure entsteht. Violettes Dioxyd wurde als neue Modifikation erkannt und isoliert.

3. Die Abhängigkeit der Farbennuance des Dioxyds und Sesquioxyds vom Wassergehalt wurde gezeigt. Die widersprechenden Angaben, die sich in der Literatur hinsichtlich der Salzbildungsfähigkeit des Dioxyds beim Lösen in Säuren finden, wurden aufgeklärt und auf Altern desselben infolge Wasserverlustes zurückgeführt.

4. Es wurde gezeigt, dafs das Claussche Verfahren, Sesquioxyd auf trockenem Wege durch Erhitzen von Kaliumiridiumsesquichlorid mit Pottasche im Kohlensäurestrom herzustellen, nur zu einem Gemenge von Dioxyd und Metall führt. Die Darstellung reinen Sesquioxyds erwies sich bisher als unmöglich.

5. In Übereinstimmung mit der bei hoher Temperatur gefundenen Unbeständigkeit des Oxyduls zeigte sich, in Bestätigung der Clausschen Versuche, dafs auch bei gewöhnlicher Temperatur Oxydul aus seinen Verbindungen nicht zu erhalten ist.

6. Es wurde ein neues jodometrisches Verfahren zur Analyse des Iridiumtrioxydes ausgearbeitet.

7. Die beim Behandeln der Kali-Iridium-Salpeterschmelze mit Wasser entstehende blaue Lösung, in der man bisher ein basisches Iridat der Oxydationsstufe IrO_3 angenommen hatte, wurde als die gewöhnliche kolloidale Lösung von Dioxyd erkannt.

8. In der anodischen Oxydation einer stark alkalischen Dioxydlösung, sowie in der Erhitzung alkalihaltigen Dioxyds in Sauer[stoff] wurden neue Wege zur Darstellung von Trioxyd gewiesen.

9. Es wurde aber gezeigt, dafs alkalifreies Trioxyd, IrO_3, überhaupt nicht beständig ist, und dafs auch bei Gegenwart von Alkali ein Iridat des Trioxyds nur unvollkommen rein, und nicht mit theoretischem Sauerstoffgehalt hergestellt werden kann, da es von gleichzeitig entstehendem Alkaliperoxyd beim Auswaschen langsam reduziert wird. Der wechselnde Alkaligehalt entspricht einer Kolloidverbindung mit dem Iridiumtrioxyd.

Karlsruhe, Chem. Institut d. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1907.

Über einige Adsorptionserscheinungen.

Von

Gunner Jörgensen.

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, dafs die Metazinnsäure sehr
eneigt ist, gelöste Stoffe aus wässerigen Flüssigkeiten zu adsor-
ieren, und, als ich mich vor mehreren Jahren mit einigen Unter-
chungen über die Metazinnsäure beschäftigte,[1] nahm es mich
eshalb kein Wunder, dafs zur Erzielung einer völlig salpetersäure-
eien Metazinnsäure sehr viele Auswaschungen der durch Oxydation
es Zinns mittels Salpetersäure dargestellten Metazinnsäure notwendig
aren.

Um dieser Frage näher zu treten, unternahm ich die Auswaschung
urch Dekantierung in einer quantitativen Weise, wobei ich folgender-
afsen verfuhr:

Die Oxydation einer abgewogenen Menge reinen Zinns wurde
einem tarierten Glaskolben bewerkstelligt, und nach der voll-
tändigen Oxydation, die erst nach einer recht energischen und lange
auernden Einwirkung der Salpetersäure beendigt ist, wurden die
tickstoffoxyde durch Ausblasen entfernt, und nach Abkühlung und
Vägung wurde ein bekanntes Gewicht Wasser zugesetzt. Nach
iederholten Umschüttelungen und darauffolgendem, mehrtägigem
tehen wurde mittels eines kleinen Glashebers, der in einer feinen
pitze ausgezogen war, und der in einem Stöpsel festgemacht war,
n welchem aufserdem ein kurzes, rechtwinkelig gebogenes Glasrohr
ingesetzt war, die über dem Niederschlag stehende, klare Lösung
ntfernt. Der Kolben mit dem Niederschlag und dem Rest der
ösung wurde gewogen und wieder mit einem bekannten Gewicht
Wasser versetzt, wonach dieselben Operationen wiederholt wurden.

[1] *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 140.

Die Säuremengen der abgezogenen Flüssigkeiten wurden durch Titration ermittelt, wobei in der Regel 0.1 norm. Natriumhydroxyd und Methylorange in Verwendung kamen, und bei den stark säurehaltigen Lösungen wurde nur ein abgewogener Teil der Gesamtflüssigkeit verwendet, wogegen die sehr säurearmen Lösungen mit 0.02 norm. Natriumhydroxyd und Jodeosin titriert wurden.

Setzt man die Auswaschungen fort, bis das Waschwasser neutral reagiert, ergibt sich aus den Summen all der Titrationen die ursprünglich gegenwärtige Gesamtmenge Salpetersäure, und nimmt man an, dafs die Zusammensetzung des Niederschlags $Sn(OH)_4$ entspricht, kennt man zu jeder Zeit das Gewicht des Wassers, wie sich auch die in den verschiedenen Lösungen gegenwärtigen Salpetersäuremengen berechnen lassen, und als Differenz ergeben sich die zu jeder Zeit in der Metazinnsäure enthaltenen Mengen Salpetersäure.

Ich teile hier zwei Versuchsreihen mit, die in dieser Weise ausgeführt sind.

Auf einem Mol Metazinnsäure waren:

I.

Datum 20./2. hingesetzt	Mole Wasser	Millimole Salpetersäure		Verhältnis
		in der $Sn(OH)_4$	im Wasser	
23./2.	143.219	128.134	1676.770	10.9
26./2.	153.989	83.674	307.620	41.9
5./3.	161.707	52.800	91.094	93.7
12./3.	157.193	30.280	36.946	128.8
30./3.	160.496	17.071	19.996	137.0
17./4.	154.704	9.190	10.754	132.2
24./4.	149.979	4.365	6.099	107.3
2./5.	156.329	1.967	3.401	90.4
14./5.	157.261	0.976	1.548	99.2
29./5.	150.507	0.579	0.582	149.7
30./5.	150.376	0.245	0.406	90.7
31./5.	159.122	0.156	0.163	152.3
1./6.	151.768	0.039	0.138	42.9

Das Auswaschen wurde noch einige Male, bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers, fortgesetzt, und die in dieser Weise gewaschene Metazinnsäure gab, nach Trocknung bei gewöhnlicher Temperatur, keine Reaktion mit Schwefelsäure und Diphenylamin, sie war somit völlig salpetersäurefrei.

II.

Datum 30./10. hingesetzt	Mole Wasser	Millimole Salpetersäure		Verhältnis
		in der $Sn(OH)_4$	im Wasser	
5./11.	92.817	138.923	2206.642	5.8
9./11.	93.771	104.559	854.486	11.5
15./11.	99.605	78.511	334.984	23.3
23./11.	101.878	55.539	144.466	39.2
3./12.	101.394	41.406	64.629	65.0
10./12.	97.948	28.428	33.477	83.2
17./12.	101.482	19.854	20.768	97.0
2./1.	97.692	13.729	12.649	106.0
8./1.	97.799	9.464	8.406	110.1
15./1.	94.412	6.319	5.602	106.5
22./1.	95.537	4.224	3.858	104.6
30./1.	97.964	2.900	2.622	108.4
5./2.	98.257	2.047	1.721	116.9
12./2.	96.442	1.370	1.213	108.9
18./2.	96.259	1.218	0.535	219.2
25./2.	98.196	1.015	0.383	260.2
4./3.	97.169	0.817	0.320	248.1
6./3.	98.380	0.638	0.286	219.5
8./3.	98.762	0.481	0.253	187.8
9./3.	99.842	0.361	0.207	174.1
11./3.	97.130	0.262	0.164	155.2
14./3.	93.154	0.170	0.138	114.8
16./3.	94.191	0.107	0.106	95.1

Die in der Kolonne „Verhältnis" stehenden Zahlen drücken Millimole HNO_3 in 1 Mol Metazinnsäure durch Millimole HNO_3 in 1 Mol Wasser dividiert aus.

Die Versuchsreihe I wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt, d. h. am Anfang betrug die Temperatur bei der Abziehung der Lösung etwa 12°, beim Schlufs dagegen etwa 20°, und von diesem Umstand rühren vielleicht die unregelmäfsigen Schwankungen in den Verhältniszahlen zum Teil her. In der Versuchsreihe II wurde der Kolben in einem auf 36° erwärmten Thermostaten hingestellt, und die Verhältniszahlen erweisen auch einen regelmäfsigeren Gang. Die ersten niedrigen Zahlen rühren von dem im Wasser vorhandenen Überschufs an Salpetersäure her; von $^2/_1$—$^{12}/_2$ zeigen sich die Verhältniszahlen recht konstant, und bis an diesen Punkt war der Niederschlag geneigt, sich aufgeschlämmt zu halten, weshalb die abgezogenen Flüssigkeiten bisweilen ein wenig opalisierend

waren, die nach den 12./2. eingetretene Steigerung der Verhältniszahlen war von einer Tendenz zum schnellen Absetzen des Niederschlags begleitet, eine Tendenz, die sich bis zur Beendigung des Auswaschens hielt.

Die Berechnungen sind mit grofser Sorgfalt durchgeführt, und um die möglichst grofse Genauigkeit zu erreichen, sind die Ergebnisse überall mit gleich vielen Dezimalen angeführt, obwohl es verständlich ist, dafs die letzten Ziffern der grofsen Zahlen kein Zutrauen gebührt. Man darf jedoch nicht den Verhältniszahlen eine allzu grofse quantitative Bedeutung beilegen, denn erstens ist es unwahrscheinlich, dafs das Gewicht des Niederschlags während der ganzen Auswaschung wirklich der Formel $Sn(OH)_4$ entspricht, um so mehr, als man kaum von dieser Verbindung als eine in trockener Form konstante sprechen darf, zweitens häufen sich die unumgänglichen Titrationsfehler an, und dieses beeinflufst all die Zahlen, weil sie Differenzzahlen sind, und drittens ist nicht sichergestellt, dafs ein Gleichgewicht der Salpetersäure zwischen der festen und der flüssigen Phase erreicht ist, obschon das Stehen der Flüssigkeit zwischen den Abziehungen in der Regel recht lange gedauert hat.

Unter der Annahme, dafs die Metazinnsäure kein Adsorptionsvermögen der Salpetersäure gegenüber besitze, berechnet sich, dafs das Auswaschen mit minder als die Hälfte der in den Tabellen angeführten Abziehungen vollendet sein würde.

Zur Erläuterung von den Gröfsen der obengenannten Fehlerquellen habe ich ein bekanntes Gewicht reiner Metazinnsäure mit Wasser und Salpetersäure hingestellt und nach Schütteln und Stehen wie oben behandelt.

Auf einem Mol Metazinnsäure waren:

III.

Datum 9./11. hingesetzt	Mole Wasser	Millimole Salpetersäure		Verhältnis
		in der $Sn(OH)_4$	im Wasser	
26./11.	206.31	47.811	224.785	**43.9**
3./1.	205.59	25.302	59.929	**86.8**
14./1.	207.63	11.309	24.583	**95.5**
29./1.	194.01	4.611	9.387	**95.3**
5./2.	186.88	1.968	3.396	**108.3**
13./2.	205.46	1.145	1.444	**162.9**
20./2.	201.28	0.834	0.522	**321.6**
23./2.	182.36	0.529	0.334	**288.8**
25./2.	185.43	0.282	0.278	**191.5**
4./3.	188.90	0.104	0.204	**96.3**

Die Metazinnsäure war die aus der Versuchsreihe I gewonnene. Sie besafs, obschon sie bei etwa 20° luftgetrocknet war, nur das Molengewicht 185.0, während die Verbindung $Sn(OH)_4$ 186.5 entspricht. Ich habe, um die Zahlen mit den der obenstehenden Versuchsreihen vergleichen zu können, das Gewicht des Niederschlags als die letztgenannte Verbindung berechnet. Nach Trocknung dieser Metazinnsäure bei 100° wurde das Molengewicht = 164.8 gefunden, während das der Verbindung H_2SnO_3 = 168.5 ist.

Während die zugesetzte Salpetersäuremenge 272.162 mm betrug, ist hier 272.596 (= 47.811 + 224.785) gefunden. Der Gang der Verhältniszahlen ist einigermafsen mit dem der Versuchsreihe II übereinstimmend, wenn man die Verhältniszahlen bei gleichem Gehalt an Salpetersäure in der Metazinnsäure vergleicht. Eine bessere Übereinstimmung läfst sich wohl nicht in dieser Weise erreichen, besonders weil ein Thermostat mit Schüttelapparat mir nicht zur Verfügung gestanden hat. Die Temperatur betrug etwa 15°.

In der gleichen Weise habe ich zwei Versuchsreihen bewerkstelligt, die zur Beleuchtung der Frage nach dem Adsorptionsvermögen der Metazinnsäure gegenüber Chlorwasserstoff dienen möchten.

Ich verfuhr dabei folgendermafsen:

Ein bekanntes Gewicht Metazinnsäure wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt, und nach einstündigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert und einige Male mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen. Nun wurde der Niederschlag im Wasser gelöst, und die Konzentration der Lösung wurde durch Bestimmung der in der Salzsäure gelösten und der auf dem Filter ungelösten Mengen Zinnsäure ermittelt. Beim Stehen der schwach salzsauren Lösung der Metazinnsäure, scheidet sich diese aus, und wenn man das Gesamtgewicht der Flüssigkeit und des Niederschlags kennt und diesen gleich $Sn(OH)_4$ setzt, liegen alle die zur Verfolgung der quantitativen Auswaschung notwendigen Daten vor.

Auf einem Mol Metazinnsäure waren: (S. Tabelle, S. 358.)

Die Versuchsreihen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, weshalb die Ergebnisse, die zwar meistenteils von der gleichen Gröfsenordnung, wie die der früheren Reihen sind, einige Unregelmäfsigkeiten erweisen.

Durch Fällung des Bariumsulfats mit Überschufs, sowohl von Bariumchlorid als von Schwefelsäure, habe ich aufserd[illegible]ucht, ob sich das Adsorptionsvermögen des Bariumsulfats [illegible]den

IV.

Datum 12./10. hingesetzt	Mole Wasser	Millimole Salpetersäure		Verhältnis
		in der $Sn(OH)_4$	im Wasser	
13./10.	6465.4	74.53	4867.22	99.0
15./10.	6421.9	28.84	1210.91	153.0
17./10.	6424.2	14.71	360.10	262.4
19./10.	6418.0	3.71	77.02	309.2
21./10.	6442.7	0.23	26.30	56.3

V.

Datum 20./5. hingesetzt	Mole Wasser	Millimole Salpetersäure		Verhältnis
		in der $Sn(OH)_4$	im Wasser	
3./6.	768.38	120.54	2171.90	42.6
10./6.	809.08	96.56	1444.20	54.1
17./6.	854.62	70.30	867.55	69.3
24./6.	854.78	49.20	499.71	84.2
1./7.	839.13	34.93	280.72	104.4
8./7.	875.02	21.46	152.32	123.3
15./7.	869.82	11.03	81.77	117.3
22./7.	871.82	6.11	43.63	122.1
29./7.	879.60	3.51	23.60	130.8
5./8.	884.70	1.34	13.56	87.4
12./8.	865.76	0.91	6.65	118.5
19./8.	880.24	1.06	3.08	302.9
26./8.	851.30	0.38	2.05	157.8

beiden Fällungsmitteln in dieser Weise nachweisen liefs. Dieses erwies sich jedoch zu geringfügig, als dafs die Ergebnisse Aufschlüsse in dieser Richtung zu geben imstande waren. Dagegen liefs sich, obwohl äufserst langsam und schwierig, Algarothpulver durch Auswaschen mit Wasser in Antimonoxyd umwandeln. Die Veröffentlichung der diesbezüglichen Zahlen unterlasse ich jedoch, weil ich, um das Auswaschen zu beschleunigen, bisweilen eine Temperaturerhöhung verwandte, weshalb den Zahlen in quantitativer Hinsicht gar keine Bedeutung beigelegt werden kann.

Kopenhagen, V. Steins Laboratorium, Januar 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1908.

Über Antimonthioglykolsäure.

Berichtigung.

Von

Arthur Rosenheim.

Vor 4 Jahren erwähnte ich am Schlusse einer umfangreicheren gemeinsam mit J. Davidsohn ausgeführten Experimentaluntersuchung über Thioglykolate [1] die Darstellung einer Antimonthioglykolsäure. Der gut charakterisierten Verbindung teilten wir auf Grund ihrer Analogie mit einer Arsenverbindung und zweier Antimonbestimmungen die Formel $Sb(SCH_2COOH)_3 . 12 H_2O$ zu. Ungefähr 2 Jahre später beschäftigten sich P. Klason und T. Carlson [2] mit derselben Verbindung. Sie konnten unseren analytischen Befund nicht bestätigen, sondern erhielten Resultate, die zu der Formel führten: $HOOC - CH_2S - Sb\langle{}^{OOC}_{SCH_2}$ (OOC und SCH_2 verbunden).

Bei der Nachprüfung unserer Analysenjournale fand ich, dafs infolge eines unerklärlichen Versehens unsere Prozentzahlen aus den gefundenen Gewichten falsch berechnet waren, und zwar gerade halb so grofs, als den wirklichen Werten entsprach:

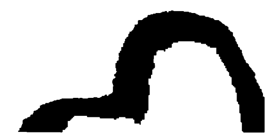
0.7152 g Substanz ergaben 0.3930 g Sb_2S_3, also 39.25 % Sb statt wie damals berechnet 19.62 %;

0.5216 g Substanz ergaben 0.2870 g Sb_2S_3, also 39.31 % Sb statt wie damals berechnet 19.65 %.

Damit war unsere frühere Formel hinfällig, für die 19.70 % Sb berechnet war, und die Angabe von Klason und Carlson bestätigt, deren Formel einen Gehalt von 39.88 % Sb verlangt.

[1] *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 246.

[2] *Ber.* **39** (1906), 737.



Ich machte Herrn Prof. KLASON brieflich von der Auffindung unseres Irrtums Mitteilung und hielt damit die Angelegenheit für geklärt. Da nun aber kurz nach KLASON und CARLSON L. RAMBERG[1] und neuerdings wieder B. HOLMBERG[2] sich mit diesen Verbindungen beschäftigen und sich vergeblich bemühen, die von uns beschriebene Säure zu erhalten, sehe ich mich genötigt, um weitere Versuche in dieser Richtung zu verhindern, den Sachverhalt hiermit darzulegen.

Die von uns angegebene Formel ist also zu streichen und dafür die zuerst von KLASON und CARLSON aufgestellte

$$Sb(SCH_2CO_2)(SCH_2COOH)$$

zu setzen.

[1] *Ber.* **39** (1906), 1357.

[2] *Z. anorg. Chem.* **56** (1908), 387.

Berlin N, Wissenschaftl.-chem. Laboratorium, 23. Januar 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Januar 1908.

ektrometrische Bestimmung der Hydrolyse des blauen und grünen Chromisulfats.

Von

HENRY GEORGE DENHAM.[1]

Mit 1 Figur im Text.

Viele Untersuchungen sind über das Chromisulfat ausgeführt ›rden, wegen des zunehmenden Interesses, das sich an seine beiden odifikationen und ihre wechselseitige Umwandlung knüpft. Von n früheren Chemikern mögen genannt sein: FISCHER,[2] JAQUELAIN[3] :HRÖTTER[4] LOEWEL,[5] BERZELIUS,[6] ROSE,[7] HERTWIG,[8] FRÉMY[9] und 'RUNG[10].

Es war KRÜGER,[11] der die wichtige Entdeckung machte, daſs der grünen Chromisulfatlösung freie Säure vorhanden ist. SIE- ERT[12] setzte diese Untersuchung fort, und zeigte, daſs durch Alkohol is einer grünen Lösung ein basisches Salz niedergeschlagen werden ınn, hierbei übersah er jedoch die Möglichkeit, daſs der Alkohol lbst die Abspaltung der Säure und die darauf folgende Fällung nes basischen Salzes bewirken könne. VAN CLEEFF[13] zeigte

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.
[2] FISCHER, *Kastners Archiv* **14** (1828), 164.
[3] JACQUELAIN, *Compt. rend.* **24** (1841), 439.
[4] SCHRÖTTER, *Pogg. Ann.* **53** (1841), 513.
[5] LÖWEL, *Journ. Pharm. Chim.* [3] **4** (1845), 321.
[6] BERZELIUS, *Pogg. Ann.* **61** (1844), 1.
[7] ROSE, *Pogg. Ann.* **45** (1838), 183.
[8] HERTWIG, *Pogg. Ann.* **56** (1842), 95.
[9] FREMY, *Compt. rend.* **47** (1858), 883.
[10] SPRUNG, *Arch. Sci. Phys. Nat.* **53** (1875), 112.
[11] *Pogg. Ann.* **61** (1844), 218.
[12] *Ann. Chem. Pharm.* **126** (1863), 86.
[13] *Journ. prakt. Chem.* **23** (1881), 58.

jedoch entscheidend durch Dialyse, dafs freie Säure in einer grünen Lösung vorhanden ist, denn er fand, dafs mehr SO''_4-Ionen durch die Membran hindurchgingen als dem unzersetzten Salz entsprachen.

Der erste, welcher zu bestimmen suchte, wie weit die Zersetzung in Säure und basisches Salz ginge, war RECOURA.[1] Er bestimmte die Wärmetönung bei dem Zusatz verschiedener Mengen von Natriumhydroxyd zu derselben Menge der grünen Lösung. Wenn die entwickelte Wärme genau so grofs war, wie die Wärmetönung bei Zusatz derselben Menge Natriumhydroxyd zu der ihr äquivalenten Schwefelsäuremenge, so schlofs er, dafs dann dieselben Mengen freier Säure in seiner grünen Lösung vorhanden wäre. So fand er, dafs für je zwei der ursprünglich vorhandenen Chromisulfatmolekel eine Molekel Schwefelsäure abgespalten wird. Nun hatten bereits vorher FAVRE und VALSON[2] gezeigt, dafs nur $^1/_3$ der vorhandenen SO_4 in der grünen Lösung durch Bariumchlorid gefällt werden kann, und dafs der übrige Teil der Schwefelsäure komplex gebunden ist. Demnach schlofs RECOURA, dafs aller Wahrscheinlichkeit nach die folgende Gleichung geeignet sei, die Umwandlung der blauen Lösung in eine grüne Lösung zum Ausdruck zu bringen:

$$2\,Cr_2(SO_4)_3 + H_2O = [Cr_4(SO_4)_4O]SO_4 + H_2SO_4.$$

WHITNEY[3] griff das Problem vom physiko-chemischen Standpunkt aus an und benutzte die Leitfähigkeitsmethode, um die Änderungen der Lösung zu verfolgen, welche durch zunehmende Mengen des zugesetzten Natriumhydroxyds verursacht wurden. Wegen der Entfernung der $H^{\cdot}$-Ionen nahm das Leitvermögen schnell ab, bis eine Menge Alkali zugesetzt war, die einem Sechstel des gesamten SO_4 äquivalent war, sodann fand ein starkes Ansteigen des Leitvermögens statt wegen der Zunahme der OH'-Ionen. Seine Versuche stützen durchaus die Arbeit von RECOURA.

RICHARDS und BONNET[4] haben eine gröfsere Untersuchung ausgeführt, um die Bedingungen des Gleichgewichtes zwischen den beiden Modifikationen bei verschiedenen Temperaturen aufzufinden. Sie zeigten, dafs die Geschwindigkeit der Umwandlung der blauen in die grüne Form von der Temperatur abhängig ist, und wiesen nach, dafs die grüne Lösung langsam wieder in die blaue über-

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [7] 4 (1895), 494.
[2] *Compt. rend.* 74 (1872), 1023.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 20 (1896), 40.
[4] *Zeitschr. phys. Chem.* 47 (1904), 29.

geht, bis beide Lösungen genau dieselbe H'-Ionenkonzentration besitzen.

Zu erwähnen ist auch noch die Arbeit von COLSON[1] in der er die Darstellung eines grünen Chromisulfats von der Formel $Cr_4(SO_4)_5(OH)_2$ beschreibt. In dieser Arbeit zieht er den Schlufs, dafs es wenig wahrscheinlich sei, dafs das gewöhnliche grüne Sulfat die Formel $Cr_2(SO_4)_3$ besitze. Er stimmt mit MATHIAS darin überein, dafs das grüne Salz zweimal so viel SO_4-Ionen habe, wie das blaue, d. h. zwei Molekel des blauen Salzes vereinigen sich zu einem Molekel des grünen Salzes. Schliefslich hat COLSON[2] in einer neueren Mitteilung den Versuch gemacht, die Beziehungen zwischen blauem und grünem Sulfat durch eine Reihe von Leitfähigkeitsmessungen festzustellen. Er nimmt an, dafs die vorhandene Säure zurückzuführen sei auf zwei übereinander gelagerte hydrolytische Spaltungen, was später besprochen werden soll.

Übersicht über die Untersuchung.

Um zu Schlüssen über den Mechanismus der Umwandlung des blauen in das grüne Sulfat zu kommen, sind drei Arten von Versuchen ausgeführt worden:

a) die elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse der Lösungen beider Salze in einem weiten Konzentrationsgebiet;

b) ein Überführungsversuch zum Nachweise, ob das grüne Chromisulfat ein komplexes Kation oder Anion enthält;

c) Gefrierpunktsbestimmungen, um das wahrscheinliche Molekulargewicht des grünen Salzes festzustellen.

Die Gleichgewichtsgleichung für die Hydrolyse des Chromisulfats.

Die Hydrolyse des blauen Sulfats und wahrscheinlich auch die des grünen Salzes kann in verschiedenen Stufen erfolgen, deren jeder bestimmte Gleichgewichte zugehören. Diese aufeinander folgenden Stufen der Hydrolyse des blauen Salzes können durch die stöchiometrischen Gleichungen

$$Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O = Cr_2(SO_4)_2(OH)_2 + H_2SO_4 \quad (1)$$
$$Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O = Cr_2(SO_4)(OH)_4 + 2H_2SO_4 \quad (2)$$
$$Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4 \quad (3)$$

[1] *Compt. rend.* **141** (1905), 119.
[2] *Compt. rend.* **145** (1907), 250.



ausgedrückt werden. Der Mechanimus der Gleichung (1) kann dargestellt werden durch die beiden Ionengleichungen

$$Cr_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot} + 2OH' \rightleftarrows Cr_2(SO_4)_2(OH)_2 \qquad (4)$$

$$H^{\cdot} + OH' \rightleftarrows H_2O \qquad (5)$$

welche zu der Gleichgewichtsgleichung

$$Cr_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot} + 2H_2O \rightleftarrows Cr_2(SO_4)_2(OH)_2 + 2H^{\cdot} \qquad (4a)$$

vereinigt werden können.

Bezeichnet man die molekularen Konzentrationen durch eckige Klammern, so hat man aus (4) und (5)

$$[Cr_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot}][OH']_2 = K_{b1}[Cr_2(SO_4)_2(OH)_2] \qquad (6)$$

$$[H^{\cdot}][OH'] = K_w \qquad (7)$$

Nimmt man vollständige Dissoziation nach den Gleichungen

$$H_2SO_4 = 2H^{\cdot} + SO_4'' \text{ und}$$

$$Cr_2(SO_4)_3 = Cr_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot} + SO_4''$$

an, und setzt $x =$ Bruchteil der Hydrolyse, und $v =$ molare Verdünnung des „gesamten" Chromisulfats, so erhält man

$$[Cr_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot}] = \frac{1-x}{v}, [Cr_2(SO_4)_2(OH)_2] = \frac{x}{v} \text{ und } H^{\cdot} = \frac{2x}{v}.$$

Aus (6) und (7) ergibt sich demnach als Gleichung für die erste Stufe der Hydrolyse

$$\frac{x^3}{(1-x)v^2} = \frac{K_w^2}{4K_{b1}} = K_1 \qquad (8)$$

Man kann möglicherweise auch das Dissoziationsgewicht folgendermafsen schreiben

$$Cr_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2Cr(SO_4)^{\cdot} + SO_4''$$

$$Cr(SO_4)^{\cdot} + OH' \rightleftarrows Cr(SO_4)OH,$$

wobei man zu den folgenden Gleichungen kommt

$$[Cr(SO_4)^{\cdot}][OH'] = K_{b1}[Cr(SO_4)OH]$$

$$[Cr(SO_4)^{\cdot}] = \frac{K_{b1}}{K_w}[Cr(SO_4)OH][H^{\cdot}].$$

ı diesem Falle ist

$$[Cr(SO_4)^{\cdot}] = 2.\frac{1-x}{v},\ [Cr.SO_4.OH] = \frac{2x}{v},\ [H^{\cdot}] = \frac{2x}{v}$$

ıd demnach würde die Gleichung, welche der ersten Stufe der ydrolyse entspricht, sein

$$\frac{x^2}{(1-x)v} = \frac{K_w}{2K_{b1}} = K_1 \qquad (9)$$

diesem Falle würde die stöchiometrische Gleichung folgende Form nehmen

$$(Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 2Cr(SO_4)OH + H_2SO_4.$$

Für die zweite Stufe der Hydrolyse erhalten wir durch ıliche Rechnungen die Gleichung

$$\frac{x^5}{(1-x)v^4} = \frac{K_w^{\ 4}}{256\,K_{b2}} = K_2 \qquad (10)$$

K_{b2} die Dissoziationskonstante des basischen Salzes

$$(Cr_2(SO_4)(OH)_4 \text{ ist.}$$

Für eine dritte Stufe der Hydrolyse, die der stöchiomechen Gleichung

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4$$

spricht, erhalten wir in ähnlicher Weise die Gleichung

$$\frac{x^4}{(1-x)v^3} = \frac{K_w^{\ 3}}{6^3 K_{b3}} = K_3. \qquad (11)$$

im Versuch, irgendeine dieser im letzten Absatz erwähnten eichungen anzuwenden, müssen folgende Punkte beachtet werden: ınächst sind gewisse vereinfachende Annahmen gemacht worden züglich der Natur und des Grades der Ionisation der in Betracht mmenden Salze und Säuren; zweitens sind die Stufen der fortıreitenden Hydrolyse nicht scharf voneinander getrennt, woraus h ergibt, dafs Superposition der verschiedenen Gleichgewichte ein- ten kann. Obwohl die erstere Schwierigkeit bis zu einem gewissen ade durch Einführung geeigneter Korrektionsglieder aufgehoben rden kann, ist es doch unmöglich gewesen, eine zufriedenstellende ırrektion anzubringen aus dem Mangel an hinreichend sicherer ten über die Dissoziation des Ions HSO_4' bei den Konzentrationen, ı denen die Versuche ausgeführt wurden.

Apparat und Meſsmethode.

Die Wasserstoffelektrode war in der von WILSMORE[1] angegebenen Form hergestellt. Die anderen Halbelemente bestanden aus einer Normal-Kalomelelektrode; die beiden Halbelemente waren verbunden durch eine gesättigte Lösung von Ammoniumnitrat, welche, wie ABEGG und CUMMING[2] neuerdings gezeigt haben, geeignet ist, das Flüssigkeitspotential zu eliminieren. Der übrige Teil des Apparates bestand aus einer Gleitdrahtbrücke, Akkumulator, Cadmiumzelle und LIPPMANNschem Elektrometer. Die Temperatur, bei der die Versuche ausgeführt wurden, betrug 25°. Konstanz der Temperatur wurde durch einen geeigneten Wasserthermostaten gewährleistet.

Das Potential der Wasserstoffelektrode ist gegeben durch die Formel

$$\pi_1 - \pi_0 = \frac{RT}{F} \log^e [H^\cdot],$$

wo π_1 das Potential für eine Lösung der Konzentration $[H^\cdot]$, und π_0 das Potential für eine Lösung, die in bezug auf $H^\cdot$-Ionen normal ist, darstellt. R, T, F haben die übliche Bedeutung. In Übereinstimmung mit den Vorschlägen der Kommission für Elektrodenpotentiale der Deutschen Bunsengesellschaft wird unter Elektrodenpotential hier verstanden: positives Potential der Elektrode — positives Potential der Lösung. Nehmen wir das absolute Potential der Normalkalomelektrode zu + 0.56 Volt, so können wir (nach WILSMORE, l. c.) setzen $\pi_0 = + 0.277$ Volt.

Die Hydrolyse von blauem Chromisulfat.

Das Salz wurde hergestellt nach der von RICHARDS und BONNET (l. c.) beschriebenen Methode. Es wurde gereinigt durch dreimalige Fällung aus einer gesättigten Lösung durch Zusatz von Alkohol, und zwei verschiedene Proben gaben bei der elektrometrischen Prüfung genau dasselbe Resultat für das Wasserstoffpotential.

(S. Tabelle 1, S. 368.)

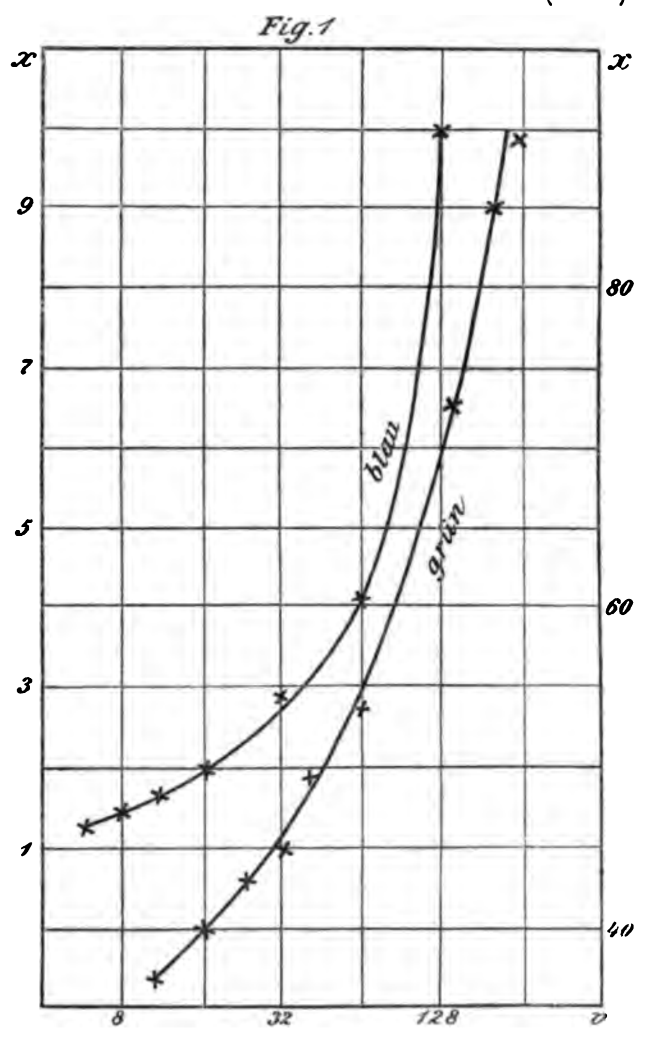
Fig. 1 stellt graphisch die Änderung von x mit v dar und obwohl die Methode auf ein logarithmisches Verhältnis basiert ist, wodurch bedingt wird, daſs ein Fehler in π_1 einen sehr groſsen Einfluſs auf x ausübt, so liegt doch in keinem Falle der Wert von x

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **35** (1900), 296.
[2] *Z. f. Elektrochem.* **13** (1907), 17.

weit von einer glatten Kurve entfernt. In Fig. 1 ist v als Abszisse, 100 x als Ordinate eingetragen.

Die Konstante K_1 (Tab. 1) ist aus der Gleichung 8 $\frac{x^3}{(1-x)v^2} = K_1$



für die erste Stufe der Hydrolyse eines Salzes mit zweiwertigem Anion und dreiwertigem Kation berechnet. Die Konstante K ist aus der Gleichung (9) $\frac{x^2}{(1-x)v} = K$ berechnet. Die zweite Konstante ist viel zufriedenstellender als die erste, beide zeigen aber eine Zunahme bei verdünnten Lösungen. Dies deutet wahrscheinlich darauf hin, daſs sich

Tabelle 1.

Element H_2 | $Cr_2(SO_4)_3$ (blau) | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode.

v	E.M.K.	π_1	$[H^{\cdot}] \times 10^2$	$100\,x$	$K_1 \times 10^4$	$K \times 10^4$
6	0.4247	0.1353	0.396	1.19	0.47	0.24
8	0.4274	0.1326	0.357	1.42	0.45	0.26
12	0.4349	0.1251	0.266	1.59	0.28	0.21
16	0.4363	0.1237	0.252	2.02	0.32	0.26
32	0.4434	0.1166	0.191	3.05	0.28	0.30
64	0.4543	0.1057	0.125	4.00	0.16	0.26
100	0.4449	0.1151	0.167	8.31	0.57	0.75
128	0.4483	0.1117	0.158	10.10	0.63	0.88
					0.33	0.25

die zweite Stufe der Hydrolyse zu zeigen beginnt. Berechnet man x für die zweite Hydrolysenstufe und setzt in die Formel $\frac{x^5}{(1-x)v^4}$ (Gleichung 10) die Werte ein, so erhält man für K_2 bei den Verdünnungen v_{100} und v_{128} eine sehr gute Konstante 0.129×10^{-14} und 0.128×10^{-14}, ein strenger Beweis dafür, dafs wir es nun mit der zweiten Stufe der Hydrolyse zu tun haben. Es ist von Bedeutung, dafs die Konstante K viel bessere Konstanz zeigt als K_1. Die letztere ist aus der Gleichung (8) berechnet, die unter der Annahme abgeleitet wurde, dafs die Hydrolyse durch die stöchiometrische Gleichung $Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O = Cr_2(SO_4)_2(OH)_2 + H_2SO_4$ und die Ionengleichung $Cr_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot} + 2(OH)' \rightleftarrows Cr_2(SO_4)_2(OH)_2$ dargestellt wird.

Soweit jedoch die Konstanten ein Urteil erlauben, wird die Reaktion am besten dargestellt durch die Gleichungen, aus denen K berechnet ist, nämlich

$$Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 2Cr(SO_4)OH + H_2SO_4 \text{ und}$$
$$Cr(SO_4)^{\cdot} + (OH)' \rightleftarrows Cr(SO_4)OH.$$

Die Dissoziation des normalen Chromisulfats würde demnach sein

$$Cr_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2Cr(SO_4)^{\cdot} + SO_4''.$$

Beim Berechnen der Mittelwerte von K_1 und K sind die Zahlen für v_{100} und v_{128} ausgelassen worden.

Die hier für die Hydrolyse von blauem Chromisulfat erhaltenen Werte zeigen, dafs diese Modifikation in etwas höherem Grade (1.4 mal stärker) hydrolysiert ist, als der Verfasser[1] für das Alu-

[1] *Journ. Chem. Soc.* **93** (1908), 22.

miniumsulfat gefunden hat. Chrom ist in seinen normalen Salzen eine etwas schwächere Base als Aluminium, und dies stimmt gut mit den Resultaten überein, die der Verfasser durch einen Vergleich der Hydrolyse der Chloride dieser Salze erhalten hat, wo das Verhältnis 1.6 war.

Grünes Chromisulfat.

Bevor wir zur Beschreibung der Hydrolyse dieses Salzes übergehen, soll eine kurze Schilderung des Überführungsversuches und der Gefrierpunktsbestimmungen gegeben werden.

Überführungsversuch.

Das grüne Sulfat wurde hergestellt durch Kochen einer Lösung des blauen Sulfats während 2 Minuten. Whitney hat gezeigt, daſs dies vollständig hinreichend ist, um das ganze blaue Salz in grünes Sulfat überzuführen. Der Überführungsversuch wurde in einem modifizierten Nernstgefäſs ausgeführt, um zu bestimmen, ob die grüne Grenze sich gegen die Kathode oder gegen die Anode bewege. In den Seitenschenkeln waren Zinkelektroden, umgeben von einer starken Lösung von Zinksulfat, die von einer Schicht von Natriumsulfatlösung ($v = 16$) bedeckt war. Diese bildete auch die obere Schicht in dem U-Rohr und unter ihr war eine dichtere Lösung des grünen Sulfates ($v = 8$). Ein Strom von 17 Milliampère ging 3 Stunden hindurch, worauf sich die grüne Grenze ungefähr 1.5 cm gegen die Kathode verschoben hatte. Die Komplexität des grünen Salzes kann demnach nicht auf die Bildung einer komplexen Säure zurückgeführt werden. Dies stimmt mit dem von Richards und Bonnet [1] gezogenen Schluſs überein.

Gefrierpunktsbestimmungen.

Richards und Bonnet haben die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung von grünem Chromisulfat, die mit frisch hergestellten Chromhydroxyd gesättigt war, ermittelt. Die geringe Gröſse der gefundenen Erniedrigungen wies darauf hin, daſs das grüne Salz ein hohes Molekulargewicht besäſse. Da es für die folgenden Versuche über Hydrolyse notwendig ist zu wissen, ob das Salz ein Kation [Cr_2...] oder [Cr_4...] hat, wurden Versuche ausgeführt, um weitere Beweise zugunsten der einen oder anderen Formel zu

[1] l. c.

sammeln. Die Gefrierpunktsbestimmungen der beiden Modifikationen des Salzes wurden ausgeführt: 1. in wässeriger Lösung; 2. in wässeriger Lösung, die mit Chromihydroxyd gesättigt war; 3. in molar-normaler Schwefelsäurelösung.

Gefrierpunkte der wässerigen Lösung.

Eine Lösung des blauen Salzes (v_{12}) gab eine Erniedrigung (Δ) von 0.340°. Nach Umwandlung in die grüne Form war $\Delta = 0.420°$. In beiden Fällen war infolge der Hydrolyse eine beträchtliche H·-Ionenkonzentration vorhanden, wofür eine Korrektion angebracht werden kann, indem man den bei den Hydrolysenversuchen erhaltenen Wert benutzt. Aus der Tabelle 1 entnimmt man für das blaue Salz bei einer Verdünnung v_{12} eine H·-Ionenkonzentration von 0.00266, und für das grüne Salz von 0.0723 (Tab. 3). Nun bedingt 1 g-Mol H·-Ion eine Gefrierpunktserniedrigung von 1.85° und es ist also durch H·-Ion in der blauen Lösung hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung 0.005° und in der grünen Lösung 0.134°. Demnach ist die durch die zurückbleibenden Molekel und die Ionen, d. h. also durch die Molekeln, welche Chrom enthalten, sowie durch SO_4'', HSO_4' und H_2SO_4 hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung für das blaue Salz 0.335° und für das grüne Salz 0.287°, was eine Differenz von 0.048° ergibt. Der Vergleich kann nicht weiter fortgeführt werden wegen des Mangels an Daten für die fraglichen Ionengleichgewichte.

Gefrierpunkte wässeriger, mit Chromihydroxyd gesättigter Lösungen.

Ein Teil derselben Lösungen der beiden Sulfate wurde zur Entfernung der Säure mit Chromihydroxyd behandelt, und zwar wurde beim blauen Salz die Lösung 4 Tage bei Zimmertemperatur mit dem Hydroxyd gerührt, während das grüne Sulfat 6 Stunden damit gekocht wurde. $\Delta_{blau} = 0.335°$ und $\Delta_{grün} = 0.268°$.

Gefrierpunkte in molar-normaler Schwefelsäure.

Tabelle 2.

Gefrierpunkt der Säure = 3.156°.

v	Gefrierp. d. blauen Lösung	Δ der blauen Lösung	Gefrierp. der grünen Lösung	Δ der grünen Lösung	Gefunden $\Delta_{blau} - \Delta_{grün}$	Berechnet $\Delta_{blau} - \Delta_{grün}$
8	2.387	0.769	2.602	0.554	0.215	0.384
12	2.617	0.539	2.776	0.380	0.159	0.269
24	2.933	0.223	2.972	0.184	0.039	0.111
32	2.951	0.205	2.987	0.169	0.036	0.102

In der letzten Spalte sind die Differenzen unter der Annahme zusammengestellt, dafs das grüne Sulfat ein Kation [Cr_4...] und nicht [Cr_2...] enthält. In keinem Falle reicht die Erniedrigung beim grünen Salz an eine Gröfse heran, die sich aus dem blauen Salz unter der Annahme berechnet, dafs die obige Umwandlung stattfinde. Hierfür kann man aber zwei verschiedene Gründe anführen: 1. brauchen Dissoziation und Hydrolyse nicht in demselben Umfange in den beiden Fällen zurückgedrängt zu werden und 2. verzögert der grofse Überschufs an Säure die Umwandlung des blauen in das grüne Salz beim Kochen. Dennoch wurde in allen Fällen festgestellt, dafs die grüne Modifikation eine entschieden geringere Erniedrigung bedinge, als die blaue.

Zum Schlufs ergibt sich, soweit Gefrierpunktsbestimmungen in reinen und in mit Chromihydroxyd gesättigten wässerigen Lösungen, sowie in molar-normalen Schwefelsäurelösungen ein Urteil erlauben, dafs immer scheinbar eine entschieden kleinere Anzahl von Molekeln in der grünen Lösung vorhanden ist als in der blauen; und demnach scheint das grüne Salz ein komplexes Kation [Cr_4...] zu enthalten. Bei der folgenden Bestimmung der Hydrolyse des grünen Salzes wird angenommen werden, dafs das grüne Sulfat das doppelte Molekulargewicht des blauen besitzt.

Die Hydrolyse von grünem Chromisulfat.

Tabelle 3.

Element: H_2 | Chromisulfat (grün) | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode.

v	E.M.K.	π_1	[H·]	$100\,x$
12	0.3368	0.2232	0.12360	37.1
16	0.3419	0.2181	0.10050	40.2
24	0.3503	0.2097	0.07233	43.4
32	0.3570	0.2030	0.05572	44.6
40	0.3581	0.2019	0.05338	50.2
64	0.3701	0.1899	0.03342	53.4
128	0.3798	0.1802	0.02286	72.9
200	0.3873	0.1727	0.01706	85.3
256	0.3925	0.1675	0.01393	88.8

In Fig. 1 ist x als Funktion von v dargestellt. Bei der Tab. 3 müssen zwei Dinge genau beachtet werden: die Bedeutung von x und vo[illegible]
Alle Untersuchungen von Recoura, Favre, Valson und Whi[illegible]

die früher angeführt sind, führen zu dem Schlufs, dafs beim Erhitzen der blauen Lösung eine Reaktion zwischen zwei Molekeln in der Weise stattfindet, dafs nur $^1/_3$ der SO_4 gefällt werden kann, während der Rest einem komplexen Kation angehört. RICHARDS und BONNET haben gleichfalls gezeigt, dafs das grüne Salz wahrscheinlich ein hohes Molekulargewicht besitzt, während die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Gefrierpunktsbestimmungen auch darauf hindeuten, dafs aus 2 Molen des blauen Salzes eine Molekel des grünen Sulfats gebildet wurde. v bedeutet daher das Volumen, welches 1 g-Mol des grünen Sulfats, aber 2 g-Molekel des blauen enthält.

Unter x ist der prozentische Hydrolysengrad zusammengestellt, berechnet für eine Hydrolyse der zweiten Stufe, d. h. entsprechend einer Reaktion, wie $AlCl_3 + 2H_2O = AlCl(OH)_2 + 2HCl$. Diese Werte sind erhalten durch Division der in Prozenten ausgedrückten Hydrolyse für eine Reaktion in erster Stufe durch 2. Der Grund für diese Berechnung wird sich bald ergeben.

Setzt man die obigen Werte von x in die Gleichung für die zweite Stufe der Hydrolyse ein $\frac{x^5}{(1-x)v^4} = K_2$, so erhält man keine Konstante. Wie vorher auf S. 365 auseinandergesetzt, ist diese Gleichung mit Hilfe gewisser vereinfachenden Annahmen abgeleitet, die für solche Lösungen, wie sie hier in Frage kommen, keine Gültigkeit mehr haben. Es ist klar, dafs in Lösungen von $^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$-Normalität in bezug auf $H^{\cdot}$-Ion, und mit merklichem Überschufs von SO_4''-Ion beträchtliche Mengen von HSO_4' und nicht dissoziierter H_2SO_4 vorhanden sein müssen. Es ist nicht möglich gewesen, hierfür eine geeignete Korrektion zu finden wegen der ungenügenden Daten, die zur Verfügung stehen.

In Tabelle 3 ist x für die zweite Stufe der Hydrolyse berechnet, denn ein Blick zeigt, dafs von v_{40} aufwärts das unmögliche Resultat von über 100 % Hydrolyse sich aus der einstufigen Reaktion als Basis für die Berechnung ergeben würde; aber es ist möglich, x für eine Hydrolyse erster Stufe aus v_{12} bis v_{32} zu berechnen, wie in der folgenden Tabelle geschehen ist.

Unter K_1 ist die Konstante nach der Gleichung (8) für eine Hydrolyse erster Stufe berechnet. Unter K ist die aus Gleichung (9) berechnete Konstante angeführt, welche, wie gezeigt wurde, eine theoretische Basis für solche Salze wie Aluminium- und Chromsulfat geben kann. In beiden Fällen sind die Konstanten hin-

Tabelle 4.

v	$100\,x$	$K_1 \times 10^3$	K
12	74.16	1.10	0.18
16	80.40	0.60	0.21
24	86.78	0.83	0.24
32	89.14	0.63	0.23

reichend zufriedenstellend, um zu zeigen, dafs die Reaktion eine einstufige ist.

Die mit [H˙] überschriebene Spalte in Tabelle 3 zeigt, dafs wir nicht mit einer konstanten relativen Menge von Säure zu tun haben, nämlich mit $^1/_6$ der gesamten vorhandenen Säure, wie Recoura und Whitney angenommen haben. Tabelle 4 zeigt, dafs in den konzentrierteren Lösungen die Reaktion ganz gut dargestellt werden kann als eine gewöhnliche Hydrolyse, während der stetige Fall der Konzentration der H˙-Ionen in den verdünnteren Lösungen stark zugunsten dieser Annahme spricht. In der folgenden Tabelle sind die Werte der H˙-Ionenkonzentration angeführt, die sich experimentell ergaben, und daneben die nach der Theorie von Recoura im Sinne der Gleichung

$$2\,Cr_2(SO_4)_3 + H_2O = [Cr_4(SO_4)_4O]\,SO_4 + H_2SO_4$$

berechneten Werte.

Tabelle 5.

v	[H˙] gefunden	[H˙] berechnet	Differenz	Prozentische Differenz
12	0.12360	0.1666	−0.0430	26
16	0.10050	0.1250	−0.0245	20
24	0.07233	0.0833	−0.0110	13
32	0.05572	0.0625	−0.0068	11
40	0.05333	0.0500	+0.0033	6
64	0.03342	0.0313	+0.0021	7
128	0.02286	0.0156	+0.0072	46
200	0.01706	0.0100	+0.0070	70
256	0.01393	0.0078	+0.0061	70

Bei der Berechnung von [H˙] mufs man sich daran erinnern, dafs in einer Lösung, welche in bezug auf das grüne (doppelte) Sulfat molar-normal ist, ein Molekül SO_4 in Form von H_2SO_4 vorhanden sein soll, und dafs infolgedessen die Lösung in bezug a

$H^{\cdot}$-Ion doppelt normal ist, natürlich unter der Annahme, dafs vollständige Dissoziation der Säure stattfindet. Die Tabelle zeigt, wie weit RECOURAS Theorie von den tatsächlich beobachteten Werten abweicht. Der Einwurf, dafs die mangelhafte Übereinstimmung auf das Fehlen eines Korrektionsgliedes für HSO_4' und nichtdissoziierte H_2SO_4 zurückzuführen sei, ist offenbar nicht haltbar, da der Unterschied zuerst negativ ist, und dann positiv wird. Die letzte Spalte zeigt diese mangelhafte Übereinstimmung deutlich, besonders bei den verdünnten Lösungen, obwohl in dieser Gegend das „Korrektionsglied" die Differenz erhöhen würde. Die letzten beiden Spalten führen beide zu dem Schlufs, dafs bei einiger Verdünnung zwischen v_{32} und v_{40} RECOURAS Schlufs ganz richtig ist.

Nun haben sowohl WHITNEY wie RECOURA beide die Menge der Säure durch Zusatz von Natriumhydroxyd bestimmt, hierdurch aber wird das Gleichgewicht verschoben, so dafs mehr Säure austritt, bis $^1/_6$ neutralisiert ist. Die oben angeführten Versuche zeigen, dafs in konzentrierten Lösungen eine einstufige Hydrolyse stattfindet, nach der stöchiometrischen Gleichung

$$[x](SO_4)_3 + 2H_2O = [x](SO_4)(OH)_2 + H_2SO_4,$$

wo $[x]$ das komplexe Kation bedeutet. Demnach mufs bei jedem Versuch die Menge der Säure in Lösungen bis zu v_{32} (solche Konzentrationen sind von den erwähnten Chemikern benutzt worden) durch Zusatz von Alkali zu bestimmen, $^1/_6$ des SO_4 als freie Säure erscheinen. Für verdünntere Lösungen als v_{32} ist gezeigt worden, dafs die Wirkung eine Hydrolyse zweiter Stufe sein mufs, und jeder Versuch, die freie Säure durch Neutralisationsmethoden zu bestimmen, würde dazu führen, dafs $^1/_3$ der SO_4 als freie Säure erscheint. In allen Lösungen, die verdünnter sind als v_{32}, sind, wie Tabelle 5 zeigt, mehr $H^{\cdot}$-Ionen vorhanden als RECOURAS Annahme entspricht und je verdünnter die Lösung, um so gröfser wird der Unterschied. Bei v_{256} ist in der Tat 70% mehr freie Säure vorhanden als nach RECOURAS Gleichung sein sollte.

Ein strenger Beweis dafür, dafs nicht notwendigerweise $^1/_6$ der SO_4-Gruppen frei auftritt, wird durch RICHARDS und BONNET sowie durch WHITNEY selbst gegeben. Die ersteren bemerken, dafs in einer $^1/_4$-molar-normalen Lösung (molar in bezug auf blaues Sulfat) eine $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration von 0.133 anstatt von 0.25 vorhanden ist, d. h. es kommt ein Wasserstoffion auf 3.7 Chromatome, also

ein viel kleineres Verhältnis als das von RECOURA und WHITNEY gefundene.

In seiner Arbeit über diesen Gegenstand hat WHITNEY (l. c.) beschrieben, wie er die H·-Ionenkonzentration in einer Lösung von $v_{11\cdot 98}$ (in bezug auf das blaue Salz) bestimmte, nämlich durch Inversion von Methylazetat, wodurch keine Verschiebung des Gleichgewichtes stattfinden kann. Nach seinen durch Leitfähigkeitsbestimmungen erhaltenen Resultaten sollte er eine H-Ionenkonzentration von 0.084 gefunden haben. Seine Konstante für die Verseifung des Azetats durch eine Lösung des grünen Chromisulfats beläuft sich auf 0.00011 und für eine Lösung von Schwefelsäure, die $^1/_6$ soviel SO_4 enthält, als seine Chromisulfatlösung, erhält er 0.000156, d. h. er findet nur $^{110}/_{156}$ oder 64% der nach RECOURAS Theorie erforderlichen Säuremenge.

Die Gegenwart des Sauerstoffatoms in RECOURAS Formel für das komplexe Salz $[Cr_4(SO_4)_4O]SO_4$ ist rein hypothetisch, und im Lichte neuerer Untersuchungen mufs die Auffassung des Mechanismus der Reaktion geändert werden. RICHARDS und BONNET haben gezeigt, dafs die Anzahl der von dem komplexen Kation beförderten elektrischen Ladungen gleich der Anzahl der Chromatome im Komplex ist. Dies ist direkt im Widerspruch mit der Formel von RECOURA und WHITNEY $[Cr_4(SO_4)_4O]SO_4$, denn bei dieser ist die Anzahl der Ladungen nur halb so grofs wie die der Chromatome im Komplex. Überdies widerlegen ihre Versuche die Theorie von COLSON, dafs die Umwandlung des blauen in das grüne Salz verbunden ist mit zwei übereinandergelagerten Hydrolysen, welche durch die Gleichungen

$$2Cr_2(SO_4)_3 + H_2O = [Cr_4(SO_4)_4O]SO_4 + H_2SO_4 \text{ und}$$
$$[Cr_4(SO_4)_4O]SO_4 + 3H_2O = 2Cr_2(SO_4)_2(OH)_2 + H_2SO_4$$

dargestellt werden. Das basische Salz, welches in der konzentrierten Lösung gebildet wird, ist dasselbe wie das hypothetisch von RECOURA angenommene, und dessen Existenz wird durch die Versuche von RICHARDS und BONNET widerlegt. Es ist auch nicht wahrscheinlich, dafs ein so durchaus abweichendes und basisches Salz in den verdünnten Lösungen existieren sollte.

Die beschriebenen Versuche haben gezeigt, dafs die in grünen Lösungen vorhandene Säure am besten dadurch erklärt werden kann, dafs man fortschreitende Hydrolyse annimmt, während die Gefrierpunktsbestimmungen darauf hindeuten, dafs das grüne Salz ein

höheres Molekulargewicht besitzt als das blaue. Diese Tatsachen legen den Gedanken nahe, dafs beim Erhitzen der blauen Lösung die folgende Umwandlung eintritt:

$$\underset{\text{blau}}{2\,Cr_2(SO_4)_3} = \underset{\text{grün}}{[Cr_4(SO_4)_4](SO_4)_2}$$

Die Anzahl der Ladungen im komplexen Kation — 4 — ist gleich der Anzahl der Chromatome im Kation. Das Salz hat ein hohes Molekulargewicht, und da es sich aus zwei Molekeln des blauen Sulfats bildet, so sollte man a priori eine kleinere Gefrierpunktserniedrigung für das grüne als für das blaue Salz erwarten, und dieses ist in der Tat gefunden worden. Schliefslich ist diese Formel auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche über die Hydrolyse, denn diese zeigen, dafs das Anion wenigstens 2 SO_4-Gruppen enthalten mufs, so dafs eine Hydrolyse erster und zweiter Stufe stattfinden kann.

Dies grüne Salz $[Cr_4(SO_4)_4](SO_4)_2$ wird stark durch Wasser hydrolysiert, und die Menge der freigemachten Säure ist lediglich eine Funktion der Konzentration und der Temperatur; in konzentrierten Lösungen verläuft die hydrolytische Reaktion nach der folgenden Gleichung

$$[Cr_4(SO_4)_4](SO_4)_2 + 2H_2O = [Cr_4(SO_4)_4]SO_4(OH)_2 + H_2SO_4,$$

und so lange die Lösungen stärker sind als v_{40}, wird das basische Salz durch die Formel $[Cr_4(SO_4)_4](SO_4)(OH)_2$ dargestellt. Geht aber die Verdünnung über diese Grenze hinaus, so wird auch das zweite SO_4-Ion hydrolytisch abgespalten, und zwar nach der folgenden Gleichung

$$[Cr_4(SO_4)_4][SO_4]_2 + 4H_2O = [Cr_4(SO_4)_4](OH)_4 + 2H_2SO_4.$$

Bei hinreichend grofser Verdünnung endlich wird alles vorhandene SO_4''-Ion hydrolysiert. Von v_{32} an wird demnach das basische Salz in Berührung mit der Lösung $[Cr_4(SO_4)_4](OH)_4$ sein.

Schliefslich mag noch erwähnt werden, dafs Colson ein grünes basisches Sulfat des Chroms von derselben Formel $[Cr_4(SO_4)_4](SO_4)(OH)_2$ isoliert hat, dessen Existenz wir hier theoretisch abgeleitet haben.

Zusammenfassung.

1. Die Hydrolyse des normalen blauen Chromisulfats ist etwas gröfser als die des Aluminiumsulfats.

2. Das grüne Chromisulfat enthält ein komplexes Kation und das Molekulargewicht dieses Salzes ist wahrscheinlich doppelt so grofs, als das des blauen Sulfats.

3. Das komplexe grüne Salz hat die Formel $[Cr_4(SO_4)_4](SO_4)_2$ und ist in wässeriger Lösung stark hydrolysiert. Die vorhandene Säure ist allein auf Hydrolyse nach den Gleichungen

$$[Cr_4(SO_4)_4](SO_4)_2 + 2H_2O = [Cr_4(SO_4)_4]SO_4(OH)_2 + H_2SO_4 \text{ und}$$
$$[Cr_4(SO_4)_4](SO_4)_2 + 4H_2O = [Cr_4(SO_4)_4](OH)_4 + 2H_2SO_4$$

zurückzuführen. Die erste Gleichung bezieht sich auf konzentrierte, die letztere auf verdünnte Lösungen.

Zum Schlufs wünsche ich die Gelegenheit zu benutzen, um Herrn Professor F. G. Donnan für seine Unterstützung bei dieser Untersuchung meinen Dank auszusprechen.

Liverpool, The Muspratt Physical and Electrochemical Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1908.

Anormales Verhalten bei der Hydrolyse der Salze von Zn, Mg, Th, Ce, Ni und Co.

Von

HENRY GEORGE DENHAM.[1]

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

Zahlreiche Methoden sind zum Messen der Hydrolyse in Salzlösungen benutzt worden. Von ihnen mögen diejenigen erwähnt werden, welche auf der Bestimmung der Inversion des Rohrzuckers, der Hydrolyse von Methylacetat, des elektrischen Leitvermögens, der Gefrierpunktserniedrigung und der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln beruhen. Diese Methoden sind angewendet worden bei den Untersuchungen von LEY,[2] BRUNER,[3] WALKER und ASTON,[4] BREDIG,[5] KAHLENBERG, DAVIS und FOWLER[6] und CARRARA und VESPIGNANI.[7] BREDIG und FRÄNKEL[8] haben neuerdings eine neue Methode beschrieben, durch die die Konzentration des $H^{\cdot}$-Ions bis hinab zu weniger als $^1/_{1000}$-Normalität genau bestimmt werden kann, aber nichtsdestoweniger ruft die Gegenwart von Neutralsalzen einen störenden Einfluſs hervor.

In der vorliegenden Mitteilung ist die Wasserstoffelektrode benutzt worden, um die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen in wässerigen Salzlösungen zu bestimmen. Diese Methode ist besonders zweck-

---

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.
[2] LEY, *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 193.
[3] BRUNER, *Zeitschr. phys. Chem.* **32** (1900), 133.
[4] WALKER und ASTON, *Journ. Chem. Soc.* **67** (1895), 576.
[5] BREDIG, *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 289.
[6] KAHLENBERG, DAVIS und FOWLER, *Am. Chem. Soc, Journ.* **21** (1898), 1.
[7] CARRARA und VESPIGNANI, *Gazz. Chim. Ital.* **30** II (1900), 35.
[8] BREDIG und FRAENKEL, *Z. f. Elektrochem.* **11** (1905), 525.

mäſsig, wenn wir mit sehr kleinen H·-Ionenkonzentrationen zu tun haben, allerdings ist sie nicht anwendbar auf Salze von weniger edlen Metallen als Wasserstoff, noch bei polyvalenten Kationen (wie Fe···), welche durch Wasserstoff zu Kationen von niedrigerer Wertigkeit reduziert werden. Das Verfahren ist auch unzulässig bei Salzen mit reduzierbaren Anionen wie NO_3. Im Laufe dieser Untersuchung ist eine Arbeit von Bjerrum[1] veröffentlicht worden, in der dasselbe Verfahren zur Untersuchung der Chromichloridlösungen Verwendung gefunden hat.

Apparat.

Die benutzte Wasserstoffelektrode war nach dem von Wilsmore[2] benutzten Typus hergestellt worden. Das andere Halbelement bestand aus einer normalen Kalomelelektrode (0.560 Volt); Wasserstoff- und Kalomelelektrode waren durch eine gesättigte Lösung von Ammoniumnitrat verbunden, durch welche, wie Abegg und Cumming[3] neuerdings gezeigt haben, das Flüssigkeitspotential zum Verschwinden gebracht wird. Der übrige Teil des Apparates bestand aus einer Gleitdrahtbrücke, Akkumulator, Cadmiumzelle und Lippmannschem Elektrometer. Die Temperatur der Versuche betrug 25°; sie wurde aufrecht erhalten durch einen geeigneten Wasserthermostaten. Die Lösungen wurden immer hergestellt mit Leitfähigkeitswasser (1.2×10^{-6} bis 2.5×10^{-6}), indem die erforderliche Wassermenge auf eine gewogene Menge des Salzes gehebert wurde. Die Lösungen wurden aufgehoben in mit Dampf ausgeblasenen Flaschen aus Jenaer Glas, welche mit einem Natronkalkrohr gegen Eintritt von Kohlendioxyd geschützt waren. Die Flaschen mit diesen Lösungen wurden im Thermostaten aufbewahrt. Um die Konzentration des Wasserstoffions zu bestimmen, wurde die erforderliche Menge der Lösung in den Apparat der Wasserstoffelektrode hineingehebert.

Meſsmethode und Theorie.

Das Potential der Wasserstoffelektrode ist gegeben durch die Formel

$$\pi_1 - \pi_0 = \frac{RT}{F} \overset{e}{\log} \, [H^\cdot],$$

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 59 (1907), 336.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 35 (1900), 296.
[3] *Z. f. Elektrochem.* 13 (1907), 17.

wo π_1 das Potential einer Lösung der Konzentration [H˙] und π_0 das Potential einer in bezug auf H˙-Ionen normalen Lösung ist. R, T, F haben die gewöhnliche Bedeutung. In Übereinstimmung mit dem Beschlufs der Kommission für Elektrodenpotentiale der Deutschen Bunsen-Gesellschaft wird hier unter Elektrodenpotential verstanden: Positives Potential der Elektrode — Positives Potential der Lösung. Nehmen wir das absolute Potential der norm.-Kalomelelektrode zu + 0.560 Volt, so können wir nach Wilsmore setzen: $\pi_0 = +0.277$ Volt, woraus man dann leicht [H˙] berechnen kann. In einer kürzlich vom Verfasser[1] veröffentlichten Mitteilung ist dies Verfahren für die Untersuchung der Hydrolyse der Salze von Anilinium, Ammonium, Chrom, Aluminium, Thallium, Nickel und Kobalt verwendet worden. Es ist möglich gewesen, einen Einblick zu gewinnen in die Konstitution der basischen Salze oder Hydrate durch Betrachtung der Konstanten, welchen man aus den theoretischen Formeln $\frac{x^2}{(1-x)v}$, $\frac{x^3}{(1-x)v^2}$ usw. erhält.

In diesen Fällen wiesen die erhaltenen Resultate auf die Tatsache, dafs die Hydrolyse zu einem homogenen System führt und dafs die gebildeten Hydrate oder basischen Salze sich in wahrer Lösung befinden. Es haben sich jedoch gewisse Anomalien, z. B. bei den Salzen von Zink, Magnesium, Thorium, Cerium insbesondere gezeigt, bei denen die Versuche deutlich die Möglichkeit ergaben, dafs in diesen Fällen Pseudolösungen gebildet werden, in denen die basischen Salze oder die Hydrate sich im Zustand kolloidaler Suspension befinden. Die heterogene Natur des Systems hat in gewisser Weise verhindert, dafs ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. So zeigten die Messungen der Konzentration des H˙-Ions, dafs diese Gröfse eigenartigen Veränderungen unterliegt und während der Zeit (einen Monat), während welcher die Lösungen gemessen wurden, keinen konstanten Endwert erreicht hatte.

Experimenteller Teil.

Zinksulfat.

Das Salz wurde hergestellt durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Leitfähigkeitswasser. Die Analysen gaben 33.43 und 33.41% SO_4, während theoretisch 33.40% vorhanden sind.

[1] *Journ. Chem. Soc.* **93** (1908), 22.

Die folgende Tabelle zeigt, dafs, obwohl die Lösung fast einen Monat lang gemessen wurde, doch die H'-Ionenkonzentration nie einen Gleichgewichtszustand zu erreichen schien. In dieser Tabelle, wie auch in allen folgenden, steht in der ersten Spalte das Alter der

Tabelle 1 (Fig. 1).

$ZnSO_4$. $v = 8$.

Element: H_2 | $ZnSO_4$ | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	[H'] × 10^5
0	0.5694	−0.0094	11.8
1	0.5531	0.0069	21.8
2	0.5969	−0.0369	3.9
4	0.5578	0.0022	18.2
5	0.5777	−0.0177	8.3
6	0.5787	−0.0187	8.1
7	0.5710	−0.0110	10.9
8	0.6151	−0.0551	1.9
9	0.6136	−0.0536	1.9
11	0.5715	−0.0115	10.9
12	0.5618	−0.0018	15.8
18	0.5527	0.0073	22.4
19	0.5472	0.0128	28.1
20	0.5485	0.0115	26.3
22	0.5563	0.0037	18.6
23	0.5672	−0.0072	12.6
25	0.5705	−0.0105	10.9
26	0.5585	−0.0012	17.4

Tabelle 2.

$ZnSO_4$. $v = 4$.

Element: H_2 | $ZnSO_4$ | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	[H'] × 10^6
1	0.5906	−0.0306	5
3	0.5664	−0.0064	12.9
4	0.5806	−0.0206	7.4
5	0.5998	−0.0398	3.4
6	0.5733	−0.0133	10
7	0.5800	−0.0200	7.58
8	0.5971	−0.0371	3.9
10	0.5618	−0.0018	15.5
11	0.5594	0.0006	17.4
17	0.5553	0.0047	20.4
18	0.5441	0.0159	37.6
19	0.5526	0.0074	22.4
20	0.5463	0.0137	28.8
21	0.5493	0.0107	25.7
22	0.5457	0.0143	30.2
24	0.5364	0.0236	42.6
25	0.5526	0.0074	22.4

Lösung in Tagen. E.M.K. ist die gemessene elektromotorische Kraft, π_1 ist das Wasserstoffpotential der Lösung und [H˙] ist die berechnete Konzentration der H˙-Ionen.

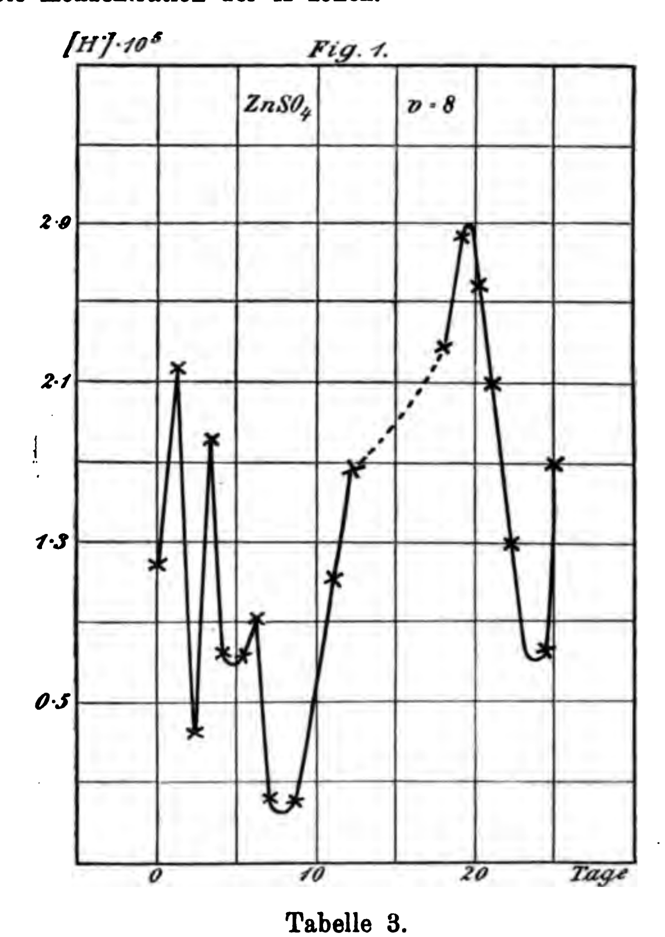


Tabelle 3.

$ZnSO_4$. $v = 16$.

Element: H_2 | $ZnSO_4$ | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	[H˙]×10^5
0	0.572	−0.012	8.1
1	0.553	0.007	2.4
2	0.538	0.022	4.7
3	0.548	0.012	2.9
4	0.544	0.016	3.4
5	0.547	0.013	3.0
7	0.548	0.012	2.9

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Tage	E.M.K.	π_1	$[H^{\cdot}] \times 10^5$
8	0.514	0.046	11.2
9	0.516	0.044	10.5
10	0.519	0.041	9.5
11	0.523	0.037	7.9
12	0.525	0.035	7.4
14	0.526	0.034	7.2
15	0.529	0.031	6.3

Fig. 1 zeigt die Änderung von $[H^{\cdot}]$ in der Lösung mit zunehmendem Alter der Lösung. Das Alter in Tagen ist als Abszisse und $[H^{\cdot}]$ als Ordinate gezeichnet. Ähnliche Bemerkungen gelten für die anderen „Zeitkurven".

Um zu prüfen, ob diese aufsergewöhnlichen Änderungen der besonderen Salzprobe, die verwendet wurde, zukam, wurde Mercks chemisch reines Salz mit grofser Sorgfalt aus Leitfähigkeitswasser umkrystallisiert. Tabelle 4 zeigt, dafs auch hier sich genau dieselben Phänomene zeigen.

Tabelle 4.

$ZnSO_4$. $v = 8$.

Element: H_2 | $ZnSO_4$ | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[H^{\cdot}] \times 10^5$
0	0.558	0.002	2.0
1	0.544	0.016	3.5
2	0.543	0.017	3.5
3	0.544	0.016	3.5
4	0.540	0.020	4.1
5	0.542	0.018	3.7
7	0.540	0.020	4.1
8	0.521	0.039	8.5
9	0.517	0.043	10.0
10	0.517	0.043	10.0
11	0.522	0.038	8.5
12	0.529	0.031	6.2
14	0.528	0.032	6.3
15	0.515	0.045	10.5

Weitere Bemerkungen über diese Änderungen werden weiter unten folgen.

Die Änderung der Hydrolyse von Zinksulfat mit der Temperatur.

Die benutzte Methode zur Bestimmung der Änderung der Hydrolyse von Zinksulfatlösungen mit der Temperatur bestand darin, dafs man die Wasserstoffelektrode in einen kleinen Thermostaten setzte, dessen Temperatur leicht erhöht und auch schnell reguliert werden konnte. Die gesättigte Lösung von Ammoniumnitrat ebenso wie die Kalomelelektrode befanden sich aufserhalb des Thermostaten. Hierdurch würde eine Thermokraft in der Berührungsfläche von Wasserstoffelektrode und Ammoniumnitrat verursacht werden. Die Gröfse dieser E.M.K. war nicht bekannt, es wurde jedoch angenommen, dafs ihr Einflufs auf die Resultate ein regelmäfsiger wäre, und in keiner Weise die Zwecke stören würde, für welche diese „Temperatur“-Versuche ausgeführt wurden. Dieser Zweck bestand hauptsächlich darin, zu entscheiden, ob die Hydrolyse dieser Lösungen direkt umkehrbar ist oder ob eine dauernde Verschiebung des Gleichgewichtes stattfindet, wenn die Lösung zuerst erhitzt und dann wieder abgekühlt wird. Die Temperatur des Thermostaten wurde von 25° C bis gegen 100° erhöht und bei einer Anzahl dazwischen liegender Temperaturen konstant gehalten, um Messungen ausführen zu können. Wenn das Potential für die höchste Temperatur bestimmt war, liefs man den Thermostaten wieder langsam abkühlen und hielt die Temperatur wieder bei einer Anzahl von Punkten konstant, um Messungen auszuführen. „Erhitzungs“- und „Abkühlungs“-Kurven wurden erhalten durch Aufzeichnen der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration gegen die Temperatur in Zentigraden. Bei reversibler Hydrolyse sollten die beiden Kurven zusammenfallen, wenn jedoch irgend welche Verschiebung des Gleichgewichtes stattfände, so müfste sich diese in der Änderung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration kundgeben. Bei der Berechnung der Resultate mufs natürlich darauf geachtet werden, dafs $\frac{RT}{F}$ seinen Wert mit der Temperatur ändert.

In der folgenden Figur, wo diese Resultats eingezeichnet sind, zeigt die Pfeilspitze, ob sich die Linie auf das Intervall 25—93° oder 93—30° bezieht.

(S. Fig. 2 u. Tabelle 5, S. 385.)

Fig. 2 zeigt, wie weit die Resultate beim Erhitzen von denen beim Abkühlen abweichen: Bei 87° C ist eine um 20% niedrigere $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration beim Abkühlen vorhanden als bei derselben Tempe-

ratur des Erhitzens, und bei 67° C beträgt die Differenz 15%. Die merkliche Abnahme der Hydrolyse beim Kühlen scheint deutlich

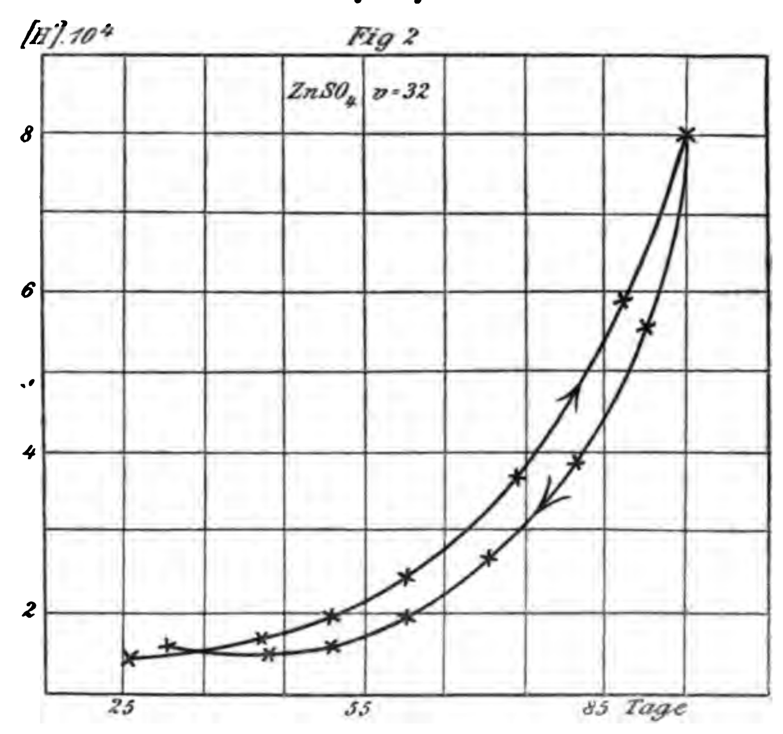


Tabelle 5.

$ZnSO_4$. $v = 32$.

Element: H_2 | $ZnSO_4$ | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode.

Temp. in °	E.M.K.	π_1	$[H^{\cdot}] \times 10^3$
25	0.5170	0.0430	0.137
38	0.5190	0.0410	0.147
50	0.5220	0.0380	0.185
61	0.5217	0.0383	0.247
74	0.5198	0.0402	0.361
87	0.5123	0.0477	0.615
93	0.5074	0.0526	0.804
90	0.5177	0.0423	0.548
81	0.5225	0.0375	0.388
70	0.5246	0.0354	0.280
60	0.5274	0.0326	0.198
49	0.5225	0.0375	0.176
40	0.5204	0.0396	0.148
30	0.5134	0.0466	0.145

auf den Schlufs hinzuweisen, dafs die ursprüngliche Lösung sich nicht im Gleichgewichtszustande befand, sondern in irgend einer Weise „über“-hydrolysiert war. Die weitere Besprechung dieses Versuches soll weiter unten erfolgen.

Zinkchlorid.

Eine Lösung von Zinkchlorid wurde hergestellt durch Zusatz von Bariumchlorid zu einer Lösung von Zinksulfat, Filtration des Niederschlages und Durchleiten kohlensäurefreier Luft durch das Filtrat während einiger Stunden. Der Zeitversuch ist in Tabelle 6 angeführt.

Tabelle 6.

$ZnCl_2$. $v = 32$.

Element: H_2 | $ZnCl_2$ | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[H^{\cdot}] \times 10^4$
1	0.4951	0.0649	2.18
2	0.4670	0.0930	6.76
3	0.4548	0.1052	10.96
4	0.4675	0.0925	6.60
5	0.4617	0.0983	8.31
7	0.4291	0.1309	30.2
8	0.4314	0.1286	27.5
9	0.4440	0.1160	16.6
12	0.4744	0.0856	5.0
14	0.4568	0.1032	10.2
15	0.4581	0.1019	9.5
16	0.4625	0.0975	8.1

Genau die gleichen Veränderungen zeigen sich hier wie beim Zinksulfat. Die weitere Besprechung erfolgt unten.

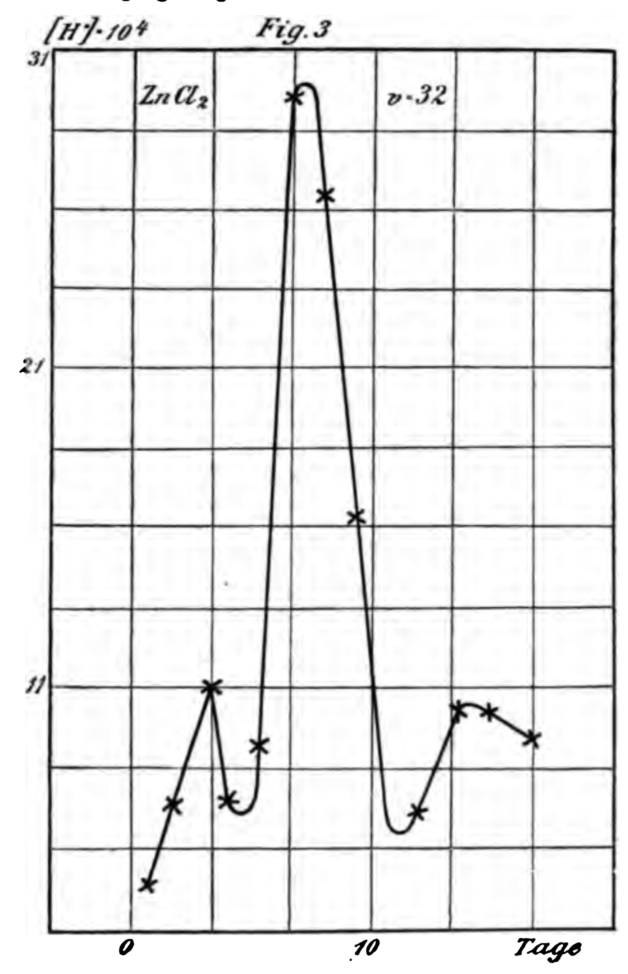
(S. Fig. 3, S. 387.)

Magnesiumsulfat.

Bei diesem Salz bemerkt Ley,[1] „Magnesiumsalze zeigen, wie schon aus der völlig neutralen Reaktion hervorgeht, keine Spur von Hydrolyse und verhalten sich auch bei der Inversion wie wirkliche Neutralsalze“. Die Inversionsmethode ist jedoch nur wenig brauchbar, wenn man mit einer Säure zu tun hat, deren Konzentration geringer ist, als $^1/_{4000}$-Normalität. Die elektrometrische Methode ist sehr viel empfindlicher als irgend eine rein chemische

[1] l. c.

Methode und demnach wurde die Hydrolyse des Magnesiumsulfats gemessen, um zu sehen, wie weit dies Verfahren anwendbar war auf die Messung geringer H˙-Ionenkonzentrationen. Wegen der



grofsen Ähnlichkeit zwischen Zink und Magnesiumsulfat schien es gerechtfertigt anzunehmen, dafs auch hier ähnliche Veränderungen sich zeigen würden.

Das Salz war hergestellt durch viermaliges Umkrystallisieren aus Leitfähigkeitswasser.

(S. Tabelle 7, S. 388.)

Das Mittel dieser veränderlichen H˙-Konzentrationen ergibt 0.0023 % Hydrolyse. Dies stimmt sehr gut überein mit dem von

Tabelle 7.

$MgSO_4$. $v = 32$.

Element: H_2 | $MgSO_4$ | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[H^\cdot] \times 10^6$
0	0.609	−0.049	2.69
1	0 622	−0.062	1.62
4	0.599	−0.039	3.98
5	0.599	−0.039	3.98
36	0.600	−0.040	3.92
40	0.614	−0.054	2.18

CARRARA und VESPIGNANI[1] gefundenen Wert. Diese benutzten eine $^1/_5$-mol.-norm. Lösung und erhielten bei 25° C 0.0047 % Hydrolyse.

Thoriumsulfat.

Das einzige Salz des Thoriums, welches untersucht wurde, ist das Sulfat; es war ein von MERCK bezogenes Präparat. Der „Zeit"-Versuch zeigte wieder, daſs die $H^\cdot$-Ionenkonzentration mancher Lösungen durchaus keine konstante Gröſse ist.

Tabelle 8.

$Th(SO_4)_2$. $v = 64$.

Element: H_2 | $Th(SO_4)_2$ | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[H^\cdot] \times 10^3$	100 x
1	0.4092	0.1508	0.72	23.0
3	0.3969	0.1631	1.17	37.4
4	0.3890	0.1710	1.59	45.9
5	0.3871	0.1729	1.72	55.0
6	0.3850	0.1750	1.86	59.5
10	0.3868	0.1732	1.74	55.7
11	0.3924	0.1676	1.40	44.8

Die Änderungen in der $H^\cdot$-Ionenkonzentration sind viel regelmäſsiger als bei den Zink- und Magnesiumsalzen. Es findet eine stetige Zunahme von $H^\cdot$ innerhalb 7 oder 8 Tagen statt, worauf dann ein ebenso stetiger Abfall eintritt.

Thoriumsulfat ist viel stärker hydrolysiert als irgend eines der anderen untersuchten Salze. Im Mittel beträgt die Hydrolyse für v_{64} 46 %.

[1] l. c.

Cerochlorid.

Es wurde eine Analyse des von Merck bezogenen Präparates ausgeführt. Das theoretische Verhältnis von Cer zu Chlor ist 1.3188, während gefunden wurde 1.3194.

Tabelle 9.
$CeCl_3$. $v = 64$.
Element: H_2 | $CeCl_3$ | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[H^{\cdot}] \times 10^4$
0	0.5631	−0.0031	0.179
1	0.5726	−0.0126	0.123
2	0.5246	0.0354	0.803
4	0.5389	0.0211	0.460
5	0.5212	0.0388	0.918
6	0.5168	0.0437	1.112
7	0.5307	0.0293	0.634
8	0.5539	0.0061	0.256
9	0.5369	0.0233	0.501

Die mittlere $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration für v_{32} beläuft sich auf 0.0000433 und 100 x wird (für eine Hydrolyse erster Stufe) demnach 0.14 %. Ley fand bei derselben Verdünnung und bei 99.7° 0.5 % Hydrolyse.

Tabelle 10.
$CeCl_3$. $v = 32$.
Element: H_2 | $CeCl_3$ | $\overrightarrow{NH_4NO_3}$ | Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[H^{\cdot}] \times 10^4$
0	0.5414	0.0186	0.418
3	0.5382	0.0218	0.469
5	0.5396	0.0204	0.448
6	0.5426	0.0174	0.398
			0.433

Kobaltchlorid.

Das Salz war garantiert frei von Nickel; es war so rein, daſs weitere Krystallisation nicht die geringste Änderung der Hydrolyse bedingte.

Bei dem „Zeit"-Versuch wurde eine Lösung v_{32} eine Woche beobachtet. Obwohl die Änderung der Hydrolyse von Tag zu Tag nur sehr gering war, so war sie doch groſs genug, um alle Versuche, eine Konstante zu erhalten, zu verhindern.

Tabelle 11.

$CoCl_2$. $v = 32$.

Element: H_2 | $CoCl_2$ | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[H^\cdot] \times 10^4$
0	0.5363	0.0237	0.51
1	0.5278	0.0322	0.71
3	0.5285	0.0315	0.69
4	0.5363	0.0237	0.51
5	0.5459	0.0141	0.35
6	0.5391	0.0209	0.46
			0.54

Um einen Näherungswert für den Vergleich zu erhalten, wurde der Mittelwert von $[H^\cdot]$ genommen und aus diesem die prozentische Hydrolyse für eine Reaktion erster Stufe zu 0.17 % berechnet. Eine Lösung v_{16} wurde sofort nach ihrer Bereitung gemessen. Die prozentische Hydrolyse berechnete sich aus der E.M.K. (0.5290 Volt) zu 0.11.

Änderung der Hydrolyse von Kobaltchlorid mit der Temperatur.

Tabelle 12.

$CoCl_2$. $v = {}^1/_2$.

Element: H_2 | $CoCl_2$ | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode.

Temp. in °	E.M.K.	π_1	$[H^\cdot] \times 10^3$
26	0.4996	0.0604	0.213
48	0.4917	0.0683	0.523
67	0.4834	0.0766	1.064
84.5	0.4659	0.0941	2.612
91	0.4566	0.1034	3.945
100	0.4382	0.1218	7.943
86	0.4747	0.0853	2.032
70	0.4976	0.0624	0.698
55	0.5074	0.0526	0.329
44	0.5113	0.0487	0.235

Die Unterschiede, welchen man hier begegnet, sind stärker ausgesprochen als gewöhnlich. Bei 86° C ist der Wert der $H^\cdot$-Ionenkonzentration beim Erhitzen 28 % gröfser als die bei derselben Temperatur während des Abkühlens erhaltene Zahl; bei 67° C ist der Unterschied auf 42 % und bei 50° auf 54 % angestiegen. Wie bei dem „Temperatur"-Versuch mit Zinksulfat mufs der Schlufs

gezogen werden, dafs die ursprüngliche Lösung bei 25° keinen Gleichgewichtszustand erreicht hat, sondern dafs die Hydrolyse langsam zurückging. Diese Reaktion würde sehr beschleunigt werden durch Temperaturerhöhung, und beim Abkühlen auf irgend welche Temperatur würde die Hydrolyse nicht zu dem früher bei derselben Temperatur während des Erhitzens gefundenen Werte zurückgehen, sondern zu einem niedrigeren. Die Lösung würde jetzt dem Gleichgewicht näher sein, als es früher der Fall war. Als ein Beweis zur Stütze dieser Ansicht mag erwähnt sein, dafs die Lösung 1—2 Tage alt war. Ein Blick auf den „Zeit"-Versuch für Kobaltchlorid zeigt, dafs die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration ein Maximum am zweiten Tage zeigte und dann langsam abnahm, ganz in Übereinstimmung mit der Erscheinung, die der „Temperatur"-Versuch zeigt.

Nickelsulfat.

Dieses Salz wurde von Spuren von Säure durch sorgfältige Umkrystallisation befreit. Eine Lösung ($v = 32$) wurde eine Woche lang mit den folgenden Ergebnissen gemessen.

Tabelle 13.

$NiSO_4$. $v = 32$.

Element: H_2 | $NiSO_4$ | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[H^{\cdot}] \times 10^3$
0	0.5031	0.0569	0.186
1	0.4966	0.0634	0.230
3	0.4962	0.0638	0.244
4	0.5023	0.0577	0.192
5	0.5003	0.0597	0.207
6	0.4998	0.0602	0.211

Die Änderung ist hier viel kleiner als bei den anderen geprüften Salzen. Die gröfste Änderung scheint in den ersten 24 Stunden einzutreten.

Diskussion des anormalen Verhaltens von Zink-, Magnesium-, Thorium-, Cer-, Kobalt- und Nickelsalzen.

Die wahrscheinlichste Erklärung des eigenartigen Verhaltens dieser Salze liegt in der Theorie, dafs die Hydrolyse zu einem heterogenen, und nicht zu einem homogenen System führt. Zur

Stütze dieser Ansicht kann der folgende Versuch dienen. Eine Lösung von Zinksulfat wurde bei 25° C gemessen; hierauf wurde ein Teil derselben Lösung 2 Stunden lang auf 100° C erhitzt, plötzlich abgekühlt und wieder gemessen. Es ergab sich nur eine sehr geringe Änderung im Wasserstoffpotential. Als aber der Kolben aus dem Wasserbad herausgenommen wurde, zeigte sich ein deutlicher, flockiger Niederschlag. Mehrfache Wiederholungen desselben Versuches ergaben dasselbe Resultat, nämlich einen geringen Niederschlag, aber nur sehr kleine Änderung des Potentiales. Die Tatsache, dafs keine grofse Änderung des Potentiales auftritt, führt zu dem Schlufs, dafs der Niederschlag bereits in kolloidaler Suspension vorhanden gewesen ist, aber sich erst infolge des fortgesetzten Erhitzens abschied.

Die „Temperatur"-Versuche beim Zinksulfat und beim Kobaltchlorid zeigen beide eine verminderte Hydrolyse beim Abkühlen. Dies würde bedeuten, dafs die Lösungen dieser Salze nicht schnell den Gleichgewichtszustand erreichen. Die Regelmäfsigkeit dieser „Abkühlungskurven" spricht zugunsten der Ansicht, dafs irgend eine langsame Änderung, welche von der Temperatur abhängig ist, Platz greift. Diese Versuche führen zu demselben Schlufs, wie die „Zeit"-Versuche, dafs nämlich in diesen Lösungen heterogene Systeme vorliegen und nicht homogene.

In vielen Fällen hat sich bei Leys Untersuchung[1] gezeigt, dafs die Lösungen keine gute Hydrolysenkonstante ergeben; so stieg z. B. die von ihm für Cerochlorid nach der Inversionsmethode gefundene Konstante K von 0.00166 auf 0.00343 in 2 Stunden an. Dieser Anstieg bei seinen „Konstanten" bedeutet, dafs in 2 Stunden sich die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration verdoppelt hat. Für Zinkchlorid steigt K von 0.00088 auf 0.00136, für Bleichlorid von 0.00107 auf 0.00173, und für Lanthanchlorid von 0.00115 auf 0.00216 in 3 Stunden. Diese grofsen Veränderungen können nicht auf Versuchsfehler zurückgeführt werden; denn in vielen Fällen ist Leys Konstante bemerkenswert gut. Ley hat versucht, die Änderung auf die Wirkung des Glases zurückzuführen, indem er annimmt, dafs bei längerem Erhitzen sich etwas Salz herauslöst, dessen Menge genügend grofs ist, seine Resultate zu entstellen. An und für sich scheint dies möglich zu sein, bis man bemerkt, dafs er eine Kaliumchloridlösung 7 Stunden und eine Bariumchloridlösung ungefähr dieselbe Zeit

---

[1] l. c.



erhitzt hat, und dann nicht imstande war, eine meſsbare Menge Säure zu finden. Wenn aber eine Verunreinigung aus dem Glase die Konstante von Cerochlorid von 0.00166 auf 0.00343 in 2 Stunden erhöht, so sollte er beim Erhitzen der Kaliumchloridlösung während derselben Zeit eine Konstante von wenigstens 0.00177 erhalten haben. Überdies sind die Gröſsen K für Aluminiumchlorid und -sulfat und für die entsprechenden Berylliumsalze in jeder Weise zufriedenstellend und zeigen kein Ansteigen ihres Wertes infolge der Wirkung irgend einer Verunreinigung. Seine Ergebnisse führen ohne Zweifel zu dem Schluſs, daſs in dem Falle, wo er eine gute Konstante erhielt, die Hydrolyse zu einem homogenen System führte, daſs aber in solchen Fällen, wie bei den Salzen Magnesium, Cer, Thorium, Nickel, Kobalt und Zink das System heterogen ist.

Kahlenberg, Davis und Fowler[1] fanden ähnliche Änderungen beim Zink- und Nickelsulfat. Die Konstante, welche sie für Nickelsulfat nach einer Stunde erhielten, war 0.00589 und nach 38.5 Stunden fiel sie auf 0.00054.

Schlieſslich ist noch die Arbeit von Goodwin[2] zu erwähnen. Er hat bewiesen, daſs die Hydrolyse von Ferrichlorid allmählich fortschreitet. Die Geschwindigkeit der Zunahme steigt stark mit der Verdünnung, aber die fortschreitende Hydrolyse beginnt nicht sogleich, wenn die Lösung bereitet ist. Die Zeit, bevor sie einsetzt, wächst stark mit der Konzentration, und bei konzentrierten Lösungen ist die Zeit, welche zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes erforderlich ist, sehr groſs. Die Erklärung, die er für diese Erscheinungen vorschlägt, ist basiert auf die Gleichung:

$$x\,\mathrm{FeOH}^{\cdot\cdot} + 2 \times \mathrm{OH}' = (\mathrm{FeO_3H_3})x,$$

wo $(\mathrm{Fe(OH_3)})_x$ kolloidales Hydroxyd ist.

Die veränderliche Natur der Hydrolyse von Ferrichlorid ist demnach bewiesenermaſsen begründet in der Bildung eines kolloidalen Niederschlages; sie legt die Annahme nahe, daſs die Änderungen bei den Zinksalzen gleichfalls in der Bildung ähnlicher kolloidaler Niederschläge ihre Ursache haben.

Zusammenfassung.

1. Die Wasserstoffelektrode ist benutzt worden, die Veränderungen der prozentischen Hydrolyse verschiedener Salzlösungen zu

[1] l. c.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 21 (1896), 1.

verfolgen, und zwar insbesondere beim Zinksulfat und -chlorid, beim Magnesiumsulfat, Cerochlorid, Thoriumsulfat, Nickelsulfat und Kobaltchlorid.

2. In all diesen Fällen ändert sich die H˙-Ionenkonzentration erheblich von Tag zu Tag und scheint nicht einem Gleichgewichtszustande zuzustreben.

3. Die Änderung der H˙-Ionenkonzentration ist wahrscheinlich auf die Gegenwart kolloidaler Niederschläge basischer Salze oder Hydrate zurückzuführen.

4. Die prozentische Hydrolyse dieser Salze, berechnet aus dem Mittelwerte der H˙-Ionenkonzentration, stimmt befriedigend überein mit den von früheren Chemikern gefundenen Zahlen.

Zum Schlufs möchte ich Herrn Professor F. G. DONNAN für seine Unterstützung bei den beschriebenen Versuchen meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Liverpool, The Muspratt Physical and Electro-Chemical Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1908.

Zur Analyse hochprozentiger Gase.

Von

HARTWIG FRANZEN.

Mit 1 Figur im Text.

Bei der Analyse hochprozentiger Gase bietet das Sammeln einer gröfseren Menge des nicht absorbierbaren Gasrestes mit Hilfe der gewöhnlichen gasanalytischen Apparate gewisse Schwierigkeiten. Zum Sammeln des Gasrestes von leichtabsorbierbaren Gasen, wie z. B. Kohlendioxyd haben Hermann THIELE und HANS DECKERT[1] einen einfachen Apparat angegeben; dieser Apparat versagt aber, wenn es sich um die Analyse schwer absorbierbarer Gase, wie z. B. Sauerstoff, handelt.

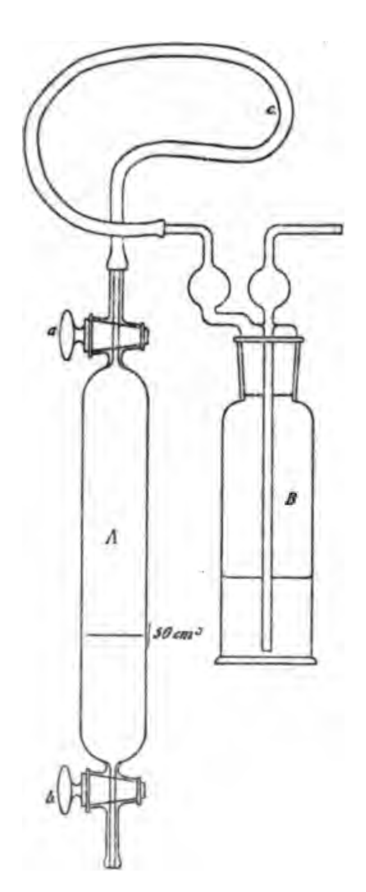
Zur Gewinnung beliebiger Mengen eines nicht absorbierbaren Gasrestes hat mir folgender, sehr einfacher Apparat gute Dienste geleistet.

Der Apparat besteht aus einem weiten Glasrohr *A* von ca. 150 ccm Inhalt, an welches unten und oben zwei mit gewöhnlichen, einmal durchbohrten Glashähnen *a* und *b* versehene dünnere Glasröhren angeschmolzen sind. Auf dem Glasrohre *A* ist eine Marke, bis zu welcher das Rohr von unten nach oben gerechnet — ca. 50 ccm fafst — angebracht. Zur Ausführung einer Analyse füllt man *A* durch Gummischlauch und Trichter, genau wie bei der Buntebürette, von unten aus vollständig mit Wasser an; verbindet dann die Bombe, welche das zu untersuchende Gas enthält mit einer mit Wasser beschickten Waschflasche *B* und läfst das Gas einige Zeit durchströmen, um die Luft aus *B* zu verdrängen und das Wasser mit dem betreffenden Gase zu sättigen. Wenn alle Luft verdrängt ist, wird die Waschflasche, während das Gas noch

---

[1] *Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäureindustrie* **13** (1907), 535 und *Zeitschr. angew. Chem.* **1907**, Heft 18.

strömt, durch den ziemlich langen Gummischlauch *c*, aus welchem natürlich ebenfalls die Luft entfernt sein mufs, mit dem oberen Ansatzrohr von *A* verbunden und die beiden Hähne *a* und *b* geöffnet. Das Gas tritt jetzt durch *a* ein und verdrängt das Wasser, welches bei *b* ausfliefst. Wenn das Wasser die Marke 50 ccm erreicht hat, wird Hahn *a* geschlossen und mit Hilfe einer Bunteschen Saug- und Druckflasche das Wasser aus *A* entfernt, genau wie beim Arbeiten mit der Buntebürette. Das in einem Schälchen befindliche Absorptionsmittel wird nun aufgesaugt, Hahn *b* geschlossen, Hahn *a* geöffnet, Rohr *A* aus dem Stativ herausgenommen und kräftig geschüttelt. Die Absorption des Gases vollzieht sich rapide, was man an dem schnellen Durchperlen des Gases durch das Wasser der Waschflasche beobachten kann. Das Schütteln wird so lange fortgesetzt, bis der Gasstrom sehr langsam geworden ist. Jetzt ist entweder das Absorptionsmittel verbraucht oder der Raum über dem Absorptionsmittel mit dem nicht absorbierbaren Gase angefüllt. *a* wird nun wieder geschlossen, das Absorptionsmittel auf demselben Wege wie vorhin das Sperrwasser aus dem Rohre entfernt und durch neues ersetzt. Hahn *a* wird wieder geöffnet und mit dem Schütteln fortgefahren; tritt jetzt kein lebhaftes Durchperlen des Gases durch die Waschflasche mehr ein, so ist der Raum über dem Absorptionsmittel tatsächlich schon mit dem nicht absorbierbaren Gase gefüllt; im anderen Falle wird weiter geschüttelt bis auch die neue Absorptionsflüssigkeit verbraucht ist; dann wird wieder gewechselt und so fort, bis schliefslich frisch eingeführtes Absorptionsmittel kein neues Nachströmen des Gases mehr hervorruft. Jetzt ist der Raum über der Absorptionsflüssigkeit sicher mit ca. 100 ccm



von dem nicht absorbierbarem Gase gefüllt. Dieses Gas kann nur in einen der gebräuchlichen gasanalytischen Apparate — HEMPELS Apparate, Buntebürette usw. — überführt und in diesen weiter untersucht werden. Zum Zwecke des Überführens z. B. in eine HEMPELsche Bürette, wird Schlauch *c* von *A* gelöst, an dem freien Ende von *a* mit einer Ligatur ein Stückchen starkwandiger Gummischlauch befestigt und dieser samt dem oberen Ansatzstück von *a* mit Hilfe einer kleinen umgebogenen Pipette[1] mit Wasser angefüllt und durch eine Verbindungscapillare mit einer mit Wasser gefüllten HEMPELschen Bürette verbunden. Der untere Teil von *b* wird durch einen Gummischlauch mit einer Niveauflasche verbunden, wobei darauf zu achten ist, dafs sich keine Luftblasen verfangen, und *a* und *b* geöffnet. Der Quetschhahn an der HEMPELschen Bürette wird nun geöffnet, das Niveaurohr tief gestellt, die Niveauflasche gehoben und so die gewünschte Menge des Gases überführt.

Verläuft die Absorption eines Gases zu heftig, so wird nicht geschüttelt, sondern *A* in dem Stativ mehr oder weniger schräg zur Vergröfserung der Oberfläche der Flüssigkeit eingestellt, bis die gewünschte Schnelligkeit des Gasstromes erreicht ist. In dieser Weise kann auch verfahren werden, wenn es nicht darauf ankommt, den Gasrest möglichst schnell zu gewinnen. Bei der Untersuchung von Sauerstoff z. B. wird nach Einführung des Absorptionsmittels Rohr *A* wagerecht eingeklammert und das Ganze sich selbst überlassen, bis der Gasstrom ganz langsam geworden ist; dann wird umgeschüttelt und wiederum ruhig stehen gelassen.

Bei der Untersuchung von hochkonzentriertem Sauerstoff darf auf keinen Fall alkalische Pyrogallollösung als Sauerstoffabsorptionsmittel benutzt werden, da ja die Absorptionsflüssigkeit bis zur Erschöpfung ausgenutzt wird und in diesem Falle bei der Einwirkung von Sauerstoff auf alkalische Pyrogallollösung gröfsere Mengen von Kohlenoxyd, welche in den Gasrest hineingelangen und dessen Zusammensetzung verändern, entstehen. Das beste Absorptionsmittel für diese Zwecke, ist die von mir[2] empfohlene alkalische Natriumhydrosulfitlösung, welche bei der Reaktion mit Sauerstoff keine anderen Gase entstehen läfst.

---

[1] H. FRANZEN, „Gasanalytische Übungen", Leipzig 1907, S. 10.
[2] *Berichte* **39** (1906), 2069.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Januar 1908.

Eine neue Oxydationsstufe des Palladiums.

Von

LOTHAR WÖHLER und FRIEDR. MARTIN.

Von den dem Palladium verwandten Metallen sind Sesquioxyde oder Derivate derselben bekannt. Das freie Sesquioxyd des Iridiums zerfällt zwar nach Versuchen von L. WÖHLER und WITZMANN [1] bei höherer Temperatur in Dioxyd und Metall, ist aber als Hydrat bei Zimmertemperatur beständig, wenn auch nicht völlig frei von verunreinigendem Alkali zu erhalten.[2]

Unlängst gelang es BLONDEL [3] eine Sulfatoplatinsesquioxydschwefelsäure darzustellen. Durch Kochen mit verdünntem Alkali erhielt er daraus ein unreines alkalihaltiges Oxyd der annähernden Zusammensetzung eines Sesquioxyds.

Vom Palladium waren bisher weder Sesquioxyd noch Verbindungen dieser Oxydationsstufe bekannt.

Arbeitsplan: Zur Herstellung von Palladiumsesquioxyd lassen sich zwei Wege benutzen, derjenige der Reduktion von Dioxyd und derjenige der Oxydation von Oxydul. Ein dritter Weg, der der Umsetzung eines Salzes mit Alkali, macht die Darstellung solchen Derivates zur Voraussetzung, die dann wiederum durch Reduktion bekannter Dioxydsalze, bzw. Oxydation von Monoxydderivaten erfolgen kann.

I. Das Palladiumsesquioxydhydrat.

1. Für den Versuch, das Sesquioxyd durch Reduktion aus Dioxyd zu erhalten, wurde die von L. WÖHLER und KÖNIG [4] gefundene Dar-

---

[1] *Z. f. Elektrochem.* **14** (1908), 97.

[2] WÖHLER und WITZMANN, *Z. anorg. Chem.* **57** (1908).

[3] *Ann. Chem. Phys.* [8] **6** (1905), 90.

[4] *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 323; *Z. f. Elektrochem.* **11** (1905), 836.

stellungsmethode durch elektrolytisch-anodische Oxydation von Palladiumoxydulnitratlösung benutzt. Um möglichst unzersetzte Substanzen zur Analyse zu haben, wurden die Niederschläge meistens nicht getrocknet, sondern nur zwischen Filtrierpapier abgepreſst und feucht analysiert. Die Analyse erstreckte sich dementsprechend nur darauf, den Sauerstoffgehalt volumetrisch durch zersetzendes Glühen festzustellen.

Der theoretische Sauerstoffgehalt des Dioxyds von 23.10 % O_2 wurde selten erreicht, er schwankte meistens zwischen Sesquioxyd- und Dioxydzusammensetzung, war aber auch gelegentlich unter 18.39 % O_2, dem Gehalte des Sesquioxyds.

Um zu prüfen, ob die Zersetzung des Dioxyds, die bei gewöhnlicher Temperatur langsam erfolgt,[1] bei der Zusammensetzung des Sesquioxyds halt macht, ob also eine geringere Sauerstofftension desselben seine Herstellung unter bestimmten Bedingungen ermöglicht, wurde eine Substanz mit 19.60 % O_2-Gehalt (1) in Wasser suspendiert und gefunden, daſs Dioxyd sich unter Wasser stetig zersetzte, bis schlieſslich nach fünfzigtägigem Stehen Oxydulgehalt erreicht war (2).

Ein Dioxyd mit 2 % Alkali (3) zersetzte sich trotz dieses Alkaligehaltes[2] bis weit unter Sesquioxydzusammensetzung freiwillig beim Stehen unter Wasser (4).

Bei dem atmosphärischen Sauerstoffdruck von $^1/_5$ Atm. ist also aus Dioxyd das Sesquioxyd durch Zersetzung nicht zu erhalten. Auch reiner Sauerstoff und selbst Sauerstoff von 80 Atm. Druck vermag bei Zimmertemperatur im Autoklaven die Dissoziation von Oxyd nicht zu verhindern. Nach zwei Monaten war der Gehalt auf 17.16 % (5) gesunken. Die Geschwindigkeit der Zersetzung war, wie natürlich, unter diesem hohen Druck eine geringere.

	met. Pd	g O_2	% O_2	% Alkali	ber. f. PdO:
1.	0.1052	0.0256	19.60		
2.	0.1019	0.0149	12.80		13.06 % O_2
3.	0.0677	0.0166	19.72	1.86	
4.	0.0915	0.0174	16.00	1.85	
5.	0.0582	0.0121	17.16		

Es entsteht dabei die Frage, ob überhaupt aus Dioxyd ein Sesquioxyd als Zwischenstufe entstehen kann. Hat nämlich das Sesquioxyd einen höheren Sauerstoffdruck als Dioxyd, entsteht es

[1] L. Wöhler und König, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 332.

[2] *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 327.

wie dieses also endoenergetisch, aber mit grösserem Aufwand an Energie als das Dioxyd, so wie es von L. Wöhler und W. Witzmann[1] für das Sesquioxyd bzw. Dioxyd des Iridiums festgestellt wurde, so ist die Gewinnung des Sesquioxyds aus dem Dioxyd durch direkte Sauerstoffentziehung ausgeschlossen. Vielmehr wird das Sesquioxyd alsdann, wie stets die mittlere Oxydationsstufe höheren Sauerstoffdruckes, freiwillig in die beiden extremen Seitenstufen niedrigeren Druckes zerfallen, also zu Dioxyd und Oxydul: $Pd_2O_3 \longrightarrow PdO_2 + PdO$, während es andernfalls als Mittelstufe mittleren Druckes aus den beiden Seitenstufen höheren bzw. niederen Druckes freiwillig sich bilden wird: $Pd_2O_3 \longleftarrow PdO_2 + PdO$.

2. Es wurde daher als aussichtsreicher der zweite Weg, der der Oxydation von Oxydul gewählt, weil die Anwendung hohen elektrolytisch-anodischen Sauerstoffdruckes auch die Darstellung eines nur vorübergehend beständigen Sesquioxyds gestattet, wenn seine Zerfallgeschwindigkeit genügend klein sich erweist. In der Tat schien dieser Weg sehr aussichtsreich dadurch, dafs bei der Darstellung von Dioxyd nach Wöhler und König bei kurzer Elektrolysendauer wir aufserordentlich häufig Produkte von annähernd dem Sauerstoffgehalt des Sesquioxyds erhielten, so dafs die Vermutung nahe lag, dafs primär sich das Sesquioxyd bildet, das durch weitere Reaktion erst zum gewünschten Dioxyd wird.

Die frühere Angabe, dafs bei dieser Darstellung von Dioxyd durch anodische Oxydation die Ausgangslösung von Palladiumnitrat nur wenig sauer sein soll, bedarf übrigens einer Berichtigung. In ganz neutraler Lösung tritt natürlich Hydrolyse des Oxydulnitrats ein. Aber auch bei nur schwach saurer Lösung ist die Oxydation gering und steigt sogar mit zunehmendem Säuregehalt.

Eine ganz neutrale Lösung von Palladiumoxydulnitrat wurde unter Eis-Salz-Kühlung elektrolysiert. Dabei fiel ein grauer, seidenglänzender Niederschlag aus — Krystalle waren unter dem Mikroskop nicht zu erkennen — der sich als salpetersäure- und salpetrigsäurehaltiges Oxydul erwies. Die Lösung war indessen dunkler und infolge Diffusion der Säure von der Kathode saurer geworden. Bei fortgesetzter elektrolytischer Oxydation des Filtrats fiel nach 2 Stunden schliefslich ein schwarzbrauner Niederschlag, dessen Sauerstoffgehalt aber unter weit unter demjenigen der Sesquioxydzusammensetzung lag (7). Das nunmehr stärker sauer gewordene Filtrat wurde weiter elektrolysiert, wobei raschere Fällung eintrat und der Sauerstoffgehalt des erhaltenen Produktes wuchs (8). Bei der weiteren Oxydation der nicht erschöpften Filtrate, die im Laufe der Elektrolyse durch hydrolytische Spaltung von Nitrat sowohl als auch durch Diffusion der Salpetersäure aus dem Diaphragma ziemlich stark sauer geworden waren, wurde ein nunmehr schokoladenbrauner Niederschlag erhalten, der jeweils die konstante Zusammensetzung von Sesquioxyd hatte (9) u. (10).

[1] l. c.

	met. Pd	g O_2	% O_2	ber. für Pd_2O_3:
7.	0.0550	0.0106	16.38	18.39 % O_2
8.	0.0777	0.0168	17.74	
9.	0.0233	0.0053	18.43	
10.	0.0432	0.0096	18.25	

In schwach saurer Lösung erfolgt nur dadurch Oxydation, dafs man durch starke Kühlung das Wasser zum Gefrieren und die Säure dadurch zur Anreicherung bringt. Die Niederschläge enthalten aber dann meist etwas Oxydul, jedenfalls durch freiwillige Zersetzung von Sesquioxyd entstanden, infolge der langen Dauer des Versuchs. Der Sauerstoffgehalt fällt immer etwas zu niedrig aus (11), (12), (13).

	met. Pd	g O_2	% O_2
11.	0.0880	0.0180	16.99
12.	0.05715	0.01047	15.48
13.	0.1040	0.02645	17.75

Eine gewisse Säurekonzentration ist daher, wie zur anodischen Oxyddarstellung des Bleis, so auch hier unbedingt erforderlich.

Zur Darstellung verfährt man am besten folgendermafsen:

Ca. 1 g metallisches Palladium löst man in konzentrierter Salpetersäure in möglichst geringem Überschufs, verkocht die nitrosen Dämpfe und verdünnt nach dem Filtrieren mit Wasser und ca. 30 cm $^2/_1$ norm. Salpetersäure auf ca. 75 ccm. Die Lösung von lichtroter Farbe wird nun in einer Kältemischung auf ca. 8° C abgekühlt, wobei Eisausscheidung in der Lösung stattfindet. Die dadurch bedingte Erhöhung des Säuregehaltes läfst die Lösung beim Elektrolysieren mit 0.5 Amp./qcm des Elektroden-Platindrahtbündels rasch dunkel werden. Nach einiger Zeit wird die Lösung trübe, nimmt das Aussehen kolloidaler Suspension an und nach einer Stunde, oft schon früher, tritt eine Fällung ein, die sich in wenigen Minuten stark vermehrt. Der braune Niederschlag wird sogleich, nachdem er ausgefallen ist, abfiltriert und die adhärierende Salpetersäure ausgewaschen (Diphenylaminreaktion). Bei steter Eiskühlung während des Auswaschens mit Eiswasser ergab sich immer ein dem Sesquioxyd genau entsprechender Sauerstoffgehalt. Das erhaltene Sesquioxydhydrat ist dabei völlig frei von Salpetersäure zu erhalten.

	met. Pd	g O_2	% O_2	ber. für Pd_2O_3
14.	0.0477	0.0171	18.33	
15.	0.0672	0.0152	18.47	18.39 % O_2
16.	0.0446	0.0101	18.48	
17.	0.0544	0.0122	18.31	

Dieses Sesquioxyd erhält man allerdings nur dann, wenn man den Niederschlag direkt nach der Ausfällung abfiltriert. Läfst man ihn in der Lösung und elektrolysiert weiter, so tritt eine sichtbare Veränderung desselben ein, er wird zu Dioxyd. — Das reine Sesquioxyd fällt nämlich als voluminöser, sehr wasserreicher Niederschlag aus. Bei der Weiterelektrolyse aber geht er langsam aus diesem flockigen in einen dichteren, mehr sandähnlichen Zustand über; er wird wasserärmer, gewinnt dabei einen Stich ins Rötliche, wie ihn Dioxyd besitzt, das durch Fällen mit Soda aus Kalium-Palladiumchlorid und darauffolgendes Behandeln mit $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure zu bekommen ist. In mäfsig saurer Lösung geht diese Verwandlung in Dioxyd nur langsam vor sich. So wurde ein Sesquioxyd (mit 18.4 % O_2) in der Lösung, in der es entstanden war, $^3/_4$ Stunden (18), ein anderes $1^1/_2$ Stunden lang der Elektrolyse unterzogen, wobei der Sauerstoffgehalt von 18.4 % langsam aber deutlich zunahm (19).

	met. Pd	g O_2	% O_2
18.	0.0737	0.0174	19.10
19.	0.1052	0.0256	19.60

Schneller erhält man Dioxyd, wenn man von vornherein von einer stark sauren Lösung ausgeht. Aus einer Lösung, die $^2/_1$ norm. salpetersauer war, wurde nach ca. $1^1/_2$ stündiger Elektrolyse ein Dioxyd fast theoretischen Gehaltes, und zwar salpetersäurefrei erhalten (20). Aus stark ($^5/_1$ norm.) salpetersaurer Lösung fiel beim Elektrolysieren allerdings auch Dioxydhydrat, das aber salpetersäurehaltig war (21).

	met. Pd	g O_2	% O_2	ber. für PdO_2:
20.	0.0611	0.0177	22.45	23.05 % O_2
21.	0.0721	0.0214	22.90	

Das Primärprodukt der Elektrolyse ist daher das Sesquioxydhydrat, aus dem erst sekundär das Dioxyd entsteht, entweder durch Sauerstoff höheren Potentials als unbeständigeres Oxyd, oder durch einfachen Zerfall des unbeständigeren Sesquioxyds höheren Potentials in die zwei extremen Stufen niederen Sauerstoffdruckes. Die erstere Annahme bringt die schwierige Vorstellung mit sich, das unlösliche, primär ausgefallene Sesquioxyd durch Elektroendosmose an die Anode zu schaffen zwecks weiterer Oxydation und Entwässerung. Die zweite dagegen deutet durch den Zerfall und die Auflösung des dabei entstandenen Oxyduls in

Salpetersäure zu weiterer Oxydation auch befriedigend die Mitwirkung des Stromes und der Salpetersäure, da beide bekanntlich wasserentziehend wirken, und der Wassergehalt in gleicher Weise wie der Alkaligehalt die Beständigkeit vieler Oxyde erhöht, ihren Zerfall daher behindert; z. B. bei Chromsäureanhydrid, Chromdioxyd,[1] Mangandioxyd, Iridiumsesquioxyd u. v. a.

Um zu entscheiden, wie die Bildung von Dioxyd aus Sesquioxyd erfolgt, wurde ein frisch hergestelltes, ausgewaschenes Sesquihydroxyd in Salpetersäure derselben Konzentration, wie sie die Mutterlösung aufwies, eingetragen und Strom hindurchgeleitet. Dabei färbt sich dieselbe schnell gelb, von gelöstem Oxydul herrührend, das mittels Sodafüllung als solches durch die hellgelbe Farbe und den Mangel an Chlorentwickelung mit Salzsäure nachgewiesen werden kann, während der suspendierte Niederschlag allmählich die rötliche Dioxydfarbe annimmt. Demnach geht die Dioxydbildung derart von statten, dafs sich Sesquioxyd bei fortgesetzter Elektrolyse spaltet in Dioxyd und Oxydul, welch letzteres durch Salpetersäure herausgelöst und weiter oxydiert wird. In der Tat findet eine Weiteroxydation von Sesquioxydsuspension in $^2/_1$ norm. Natronlauge in nicht nennenswertem Betrage statt, da sich Oxydul in dem Alkali nur in minimaler Menge zu lösen vermag (22)

	met. Pd	g O_2	% O_3	ber. für Pd_2O_3:
22.	0.0590	0.0133	18.30	18.39 % O_2

Die Oxydation des Palladiumoxyduls in salpetersaurer Lösung findet demnach in einer anderen Stufenfolge statt als dies nach FOERSTER[2] bei der anodischen Oxydation von alkalischem Nickeloxydul im Edisonakkumulator der Fall ist. Hier bildet sich zuerst aus Oxydul unter dem Zwang anodischen Sauerstoffdruckes das leicht zersetzliche Dioxydhydrat, das unter Sauerstoffabgabe freiwillig in Sesquioxydhydrat übergeht. Aus Palladiumnitrat dagegen entsteht primär Sesquioxydhydrat; aus diesem erst erfolgt durch Spaltung Dioxyd und Oxydul.

Die Oxydation von Palladiumoxydul zu Sesquioxyd gelingt in $^1/_2$ norm. salpetersaurer Lösung ebenso gut durch Ozon, hier wie dort sinnfällig nachweisbar durch Bildung des weiter unten beschriebenen, charakteristischen, schwarzgrünen Cäsiumsalzes. Bei längerer Oxydationsdauer bildete sich auch hier ein Dioxyd (23).

---

[1] L. WÖHLER und P. WÖHLER, *Zeitschr. phys. Chem.* **1908**.

[2] *Z. f. Elektrochem.* **13** (1907), 414.

	met. Pd	g O_2	% O_2	ber. für Pd_2O_3:
23.	0.0354	0.0086	19.56	18.39 % O_2

Dagegen gelingt die Oxydation von Palladiumoxydul in salzsaurer Lösung mit Ozon nur dann, wenn die Lösung nur ganz geringe Mengen freier Salzsäure enthält und auch dann nur langsam. Die beobachtete Notwendigkeit von Salpetersäure, und zwar in gröfserer Konzentration ist durch die leichtere hydrolytische Spaltbarkeit des Nitrats im Vergleich zum Chloridkomplex zu kolloidal gelöstem Palladiumoxydulhydrat bedingt. Die Salpetersäure der Nitratlösung dient wie bei der anodischen Oxydation zum Ausflocken des als Kolloid gebildeten Sesquioxyds. Abgesehen davon, dafs das Ultramikroskop deutlich diesen kolloidalen Charakter der Palladiumnitratlösung erkennen läfst, wie wir feststellen, ergibt sich die Bedingung kolloiden Ausgangsproduktes aus folgendem Versuch: Zwei Palladiumnitratlösungen wurden so hergestellt, dafs zur ersten metallisches Palladium mit überschüssiger Salpetersäure kalt behandelt, darauf bis zu einem gewissen Grade verdünnt wurde, für die zweite überschüssiges Metall mit Salpetersäure gekocht wurde, so dafs Hydrolyse und Kolloidbildung eintrat. Schliefslich wurde letztere Lösung auf dieselbe Säurekonzentration wie die erste gebracht. Beim Durchleiten von Ozon ging der Gasstrom zuerst durch die ungekochte, dann durch die zweite, gekochte aber ebenfalls völlig klare Lösung. Die hydrolysierte Lösung liefs alsbald einen starken Niederschlag fallen, während die erste kaum nennenswerte Trübung durch Oxydation zeigte.

3. Als dritter Weg zur Darstellung von Sesquioxyd war noch die Zersetzung eines Doppelsalzes der Sesquioxydstufe mit Alkali zu untersuchen, analog der Gewinnung von Dioxyd aus Kaliumpalladiumchlorid. Es gelang zwar ebensowenig aus dem Chloriddoppelsalz des Dioxyds die Sesquiverbindung durch Reduktion zu gewinnen, wie aus dem Dioxyd das Sesquioxyd herzustellen war; wohl aber konnten wir durch Oxydation der Chlorürverbindung zum krystallisierten Sesquichloriddoppelsalz gelangen, das noch beschrieben werden wird. Es war indessen nicht möglich, daraus ein Sesquioxyd mit auch nur annähernd theoretischem Sauerstoffgehalt zu gewinnen, infolge seiner grofsen Zersetzlichkeit, die, wie gerade aus diesem Versuche erhellt, diejenige des Dioxyds sichtlich übersteigt. In stark gekühlte Sodalösung wurde, wie bei der Dioxydherstellung, das Alkalichloriddoppelsalz des Palladiumsesquichlorids eingetragen. Es entstand eine dunkelrote, vollkommen klare Lösung,

die beim Hinzufügen von Eiswasser langsam ein schokoladebraunes Oxydhydrat fallen liefs, das mit Eiswasser ausgewaschen wurde. Es enthielt jedoch neben 6 % Alkali nur 15 % Sauerstoff, statt der erwarteten 18.4 % (24).

	met. Pd	g O_2	% O_2
24.	0.0623	0.0111	15.13

Eigenschaften des Palladiumsesquioxyds.

Palladiumsesquioxydhydrat ist bei seinem Entstehen eine Substanz von schokolade- bis kaffeebrauner Farbe, beim Stehen unter Wasser, ja selbst schon beim Auswaschen wird das Aussehen dunkler und geht in braunschwarz über, wohl ähnlich den Oxydhydraten des Platins[1] infolge Wasserverlust.

Der Sauerstoff wird, wie erwähnt, freiwillig und leicht bis zur Oxydulstufe abgegeben.

So zersetzte sich im Hochsommer ein Sesquioxyd bei Zimmertemperatur schon in 4 Tagen bis zu 1 % über Oxydulsauerstoffgehalt (25); selbst beim langen Auswaschen mit Eiswasser findet schon geringe Sauerstoffverminderung statt. [(26) Vorher, (27) nachher.] Ebenso verhält sich die Substanz beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure. Nach 4tägigem Stehen war der Oxydsauerstoffgehalt schon fast auf die Hälfte reduziert, trotzdem die Substanz noch einen Wassergehalt von 20 % aufwies. [(28) Vorher, (29) nachher.]

	met. Pd	g O_2	% O_2	ber. für Pd_2O_3:
25.	0.0664	0.01167	14.28	18.39 % O_2
26.	0.0446	0.0101	18.48	
27.	0.0586	0.0128	17.95	
28.	0.0446	0.0101	18.48	
29.	0.0668	0.0127	15.99	

Die freiwillige Dissoziation hat also das Sesquioxyd mit dem Dioxyd gemeinsam. Nach Versuch (5) geht diese Zersetzung sogar unter einem Sauerstoffdruck von 80 Atm. bei Zimmertemperatur von statten. Die Tension des Oxydsauerstoffes ist also bei Zimmertemperatur über 80 Atm., das heifst Sesquioxyd und Dioxyd sind jedenfalls unter gewöhnlichen Bedingungen stark endoenergetische Verbindungen, während durch Salzbildung, mit Alkali z. B. zu Palladat, beständige Verbindungen entstehen. Die Rolle des Alkali kann auch von Wasser übernommen werden, doch mit dem Unterschied, dafs es einen viel geringeren Einflufs zeigt, so dafs die Hydrate im Gegensatz zu den Palladaten noch endoenergetisch sind, sich freiwillig, wie oben gezeigt, bis zu Oxydul zersetzen.

[1] L. Wöhler, *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 436.

Mit dem endoenergetischen Charakter der Oxydhydrate im Einklang steht ihr merkwürdiges Verhalten beim Erhitzen, wobei sie spratzen und unter Erglühen ihren Sauerstoff abgeben. Erhitzt man sowohl ein im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetes als auch ein zwischen Filtrierpapier nur abgeprefstes Oxyd einigermafsen rasch, so tritt ein Erglühen der ganzen Substanz ein. Es kann sich vom schwachen Aufleuchten bis zum heftigen Aufwirbeln und Umherschleudern der Substanz steigern. Trocknet man nämlich Oxyd, gleichgültig ob über Schwefelsäure im Vakuum oder durch Wärme, so entsteht eine sehr harte, krustige Substanz, die nur durch festen Schlag zerteilt werden kann. Die Bruchflächen zeigen dabei starken Glasglanz, und nur schwer ist ein einigermafsen feines Pulver zu erzielen. Erhitzt man ein solches trockenes Oxyd, so geht zunächst darin enthaltenes Wasser fort; es bildet sich dabei ein Spannungszustand heraus, der durch die oben erwähnte Krustenbildung stark begünstigt wird. Steigt nun die Temperatur rasch an, so löst sich dieser Zustand der Spannung explosionsartig aus, indem das Ganze zu einem feinen, schwarzen Pulver unter Aufblitzen zerfällt. Bei diesem Sprühen gibt die Substanz ihren Oxydsauerstoff vollständig ab. Die Energieentwickelung ist aber so stark, dafs auch das Produkt der Zersetzung, das Palladiumoxydul, noch zum geringen Teil zersetzt wird, was schon an der oberflächlich metallischgrauen Farbe des entstehenden Rückstandes zu bemerken ist (30). Der Wassergehalt der gespratzten Substanz betrug immerhin noch 7.4 %.

	met. Pd	g O_2	% O_2	ber. für PdO:
30.	0.0545	0.0075	12.13	13.06 % O_2

In seinem Verhalten Säuren und Basen gegenüber steht Sesquioxyd fast direkt neben Dioxyd. Es ist wie dieses im allgemeinen nur träge löslich, selbst in frisch gefälltem Zustand. Verdünnte Salpetersäure löst kalt selbstverständlich Sesquioxyd nicht; es fällt ja aus salpetersaurer Lösung aus. Man kann sogar das Sesquioxyd zur Fällung bringen, wenn man die kolloidal aussehende Lösung, die bei der Elektrolyse von Palladiumnitrat entsteht, durch gekühlte konzentrierte Salpetersäure zum Flocken bringt. Selbst in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.4 ist Sesquioxyd nur in geringem Mafse in der Kälte löslich. Frisch gefälltes Sesquioxyd in $^2/_1$ norm. Schwefelsäure ist so gut wie unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure tritt erst nach geraumer Zeit unter Sauerstoffentwickelung

Lösung ein. In salpetriger Säure löst es sich indessen infolge ihrer Reduktionswirkung leicht zu Oxydulnitrat. — In Soda ist Sesquioxyd, wie zu erwarten, nicht löslich; selbst in Kalilauge 1:1 lösten sich erst nach 2tägigem Stehen geringe Mengen. Beim Erhitzen mit diesen Lösungsmitteln tritt natürlich Zersetzung der Substanz zu Oxydul ein mit entsprechendem Verhalten des Produktes. Über die Einwirkung von Salzsäure soll in folgendem berichtet werden.

II. Das Chlorid des Sesquioxyds und seine Alkalichloropalladate.

In Salzsäure löst sich Palladiumsesquioxyd spielend, und zwar bei Zimmertemperatur unter Chlorentwickelung. Bei starker Kühlung entsteht eine braunrote Lösung von Palladiumsesquichlorid. Ist es auch sehr unwahrscheinlich, dafs in dem als Sesquioxyd angesprochenen primären Produkt der Elektrolyse in starker Säure jeweils nur ein zufällig äquimolekulares Gemisch von Oxydul und Dioxyd vorliegt, sowohl durch die stets gleiche Zusammensetzung und die einheitliche schokoladebraune Farbe, als auch die geringe Löslichkeit in konzentrierten Säuren, sowie durch die verschiedene Zersetzungsgeschwindigkeit (Versuch 24), so ist doch ein einwandfreier Beweis nur dadurch zu führen, dafs man das fragliche Oxyd quantitativ in ein einheitliches Salz charakteristischer Eigenschaften überführt, aus dem es mit seinen eigentümlichen Fähigkeiten wieder gewonnen werden kann. Die Lösung des Sesquichlorids ist infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit und schwierigen Reingewinnung weniger dafür zu verwenden, als vielmehr seine Alkalichloriddoppelsalze, die gut krystallisieren und aus dem Chlorid durch Zufügung von Alkalichlorid entstehen, wie aus Dichlorid das leicht lösliche, doppelbrechende Me_2PdCl_4, aus Tetrachlorid das reguläre oktaedrische Me_2PdCl_6. Zu seiner Darstellung wurde daher Sesquioxyd mit Chlorkalium unter Eiskühlung gemischt, einige Tropfen Salzsäure zugegeben und unter dem Mikroskop die entstehenden Krystalle betrachtet. Deutlich vermag man dabei zwei Arten von Krystallen zu unterscheiden, die langen, doppelbrechenden Nadeln von K_2PdCl_4 und die Oktaeder von K_2PdCl_6. Es wurde daher versucht, den wahrscheinlichen sekundären Zerfall des primär entstandenen Doppelsalzes in die zwei extremen Stufen dadurch hintan zu halten, dafs bei sehr tiefer Temperatur gearbeitet und das Wasser möglichst ausgeschlossen wurde, also wie bei der Darstellung des in Wasser leicht löslichen und zersetzlichen Knallnatriums,[1] die unter absolutem Alkohol oder Äther ausgeführt wird.

[1] L. Wöhler, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 1355.

Frisch dargestelltes und zwischen Filtrierpapier abgeprefstes Sesquioxyd wurde dazu mit feingepulvertem Kaliumchlorid gemischt und in Äther suspendiert, dann wurde gasförmige, gut getrocknete und gekühlte Salzsäure eingeleitet unter Kühlung mit Kohlensäure und Äther. Es entsteht ein ockergelber Krystallbrei, der sich unter dem Mikroskop als vollständig einheitlich erweist, wenn auch nur auf wenige Augenblicke. Bald nachdem der Äther verdunstet ist, wachsen stark doppelbrechende Nadeln von Kaliumpalladiumchlorür hervor. Der primär entstehende Körper schien also sehr leicht zersetzlich zu sein, vielleicht durch Einflufs geringer Mengen Wasserdampf. Mit der Löslichkeit in Wasser wird diese Empfindlichkeit wachsen und da bekanntlich die Löslichkeit der ähnlichen Platin- und Palladiumkomplexe mit wachsendem Atomgewicht der Alkalikomponenten geringer wird, so wurde anstatt Chlorkalium das Chlorid der Rubidiums verwendet.

Es entstand unter Eis-Salzkühlung und sonst gleichen Bedingungen ein graugrüner einheitlicher Körper, ohne jede Doppelbrechung, weil das entstandene Doppelsalz der Sesquioxydreihe regulär krystallisiert. Die Form der Krystallindividuen ist infolge ihrer Kleinheit nicht festzustellen. Doch auch dieses Doppelsalz besitzt noch eine gewisse Zersetzlichkeit. Es entstehen auch hier bald durch die Einwirkung von Wasserdampf doppelbrechende Krystalle von Rb_2PdCl_4. Aufserdem entweicht bei dieser Umlagerung immer etwas Chlor. Deshalb ergab die Analyse meistens Werte, die unter dem erwarteten Chlorgehalt liegen. Nur ein einziges Mal war ein Körper von nahezu theoretischem Chlorgehalt erzielt worden (31).

	g met. Pd	g Cl	% Cl	ber. für $PdCl_3$:
31.	0.0918	0.0903	49.60	50.00 % Cl

Um die Unlöslichkeit zu erhöhen und dadurch die Zersetzlichkeit zu mindern, war das Alkalichlorid jeweils im Überschufs angewendet worden. Es handelte sich deshalb für die Analyse nur um die Bestimmung der Oxydationsstufe des Palladiums, das als $PdCl_3$ vorhandene Chlor wurde deshalb durch schwaches Glühen der Substanz mit Oxalsäure im Wasserstoffstrom und darauf in Kohlendioxyd direkt als Glühverlust gefunden. Dabei entstand metallisches Palladium und Alkalichlorid, welch letzteres mit heifsem Wasser herausgelöst wurde. Das abfiltrierte Metall wurde in Wasserstoff und Kohlensäure erhitzt und gewogen. Bei der Berechnung wurde das Chlor auf die Summe von Palladium und Chlor, also auf reines

Sesquichlorid bezogen. Das Alkalichlorid ergab sich aus der Differenz. Da sein Gehalt trotz des Überschusses, der sich mit bloſsem Auge erkennen lieſs, noch nicht den Wert von 3 Mol auf 1 Sesquichlorid erreichte, so kann dem Komplex nicht die Formel Me_3PdCl_6 zukommen, sondern vielmehr die Zusammensetzung Me_2PdCl_5.

Bei dem Cäsiumpalladiumsesquichlorid tritt noch deutlicher wie beim Rubidiumsalz schon in der sehr auffälligen Farbe die Eigenart der Chloridstufe zutage. Man erhält nämlich ein schwarzgrünes Chlorid, das mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet, sich als schwarzes Pulver ähnlich Metallmohr repräsentiert, während das Chlorür, Cs_2PdCl_4, hell fleischrot, das Chlorid Cs_2PdCl_6, orangefarben ist. Die einheitlichen Krystalle sind natürlich noch kleiner als die mit RbCl, so daſs die Form derselben auch hier nicht deutlich erkennbar ist. Infolge der gröſseren Schwerlöslichkeit und der damit verbundenen gröſseren Beständigkeit gab die Analyse hier gut stimmende Werte (32), (33).

	g met. Pd	g Cl	% Cl	ber. für $PdCl_3$:
32.	0.0509	0.0516	50.24	50.00 % Cl
33.	0.0301	0.0299	49.84	

Im Exsiccator hält das Cäsiumdoppelsalz sich unverändert. Man kann es sogar infolge der gröſseren Schwerlöslichkeit teilweise unzersetzt in wässeriger Lösung gewinnen. Aus einem Gemisch von Sesquioxyd und Chlorcäsium fällt mit verdünnter Salzsäure bei Zimmertemperatur derselbe schwarzgrüne Niederschlag, wie man ihn in Alkohol erhält, wenn auch partielle Zersetzung eintritt, wie unter dem Mikroskop deutlich erkennbar ist.

Palladiumsesquichlorid und dessen Alkalichloriddoppelsalze sind auch noch auf folgende Weise zu erhalten. Oxydiert man Palladiumchlorür durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung, so bildet sich als erste Oxydationsstufe das Sesquichlorid. Mittels des Kaliumsalzes ist dieses, wie erwähnt, nicht nachzuweisen; es entsteht vielmehr das rote Kaliumpalladiumchlorid. Setzt man dagegen zu einer mit wenig Chlor behandelten Palladiumchlorürlösung Rubidiumchlorid oder Chlorcäsium oder oxydiert man eine wässerige Lösung von Rubidium- oder Cäsiumpalladiumchlorür mit wenig Chlor, so entsteht der beschriebene graue, resp. schwarzgrüne Niederschlag des unlöslichen Sesquichloriddoppelsalzes. Seine Weiteroxydation erfolgt wegen der sehr geringen Löslichkeit nur langsam. Sättigt

man dagegen eine Palladiumchlorürlösung mit Chlor und setzt nunmehr Alkalichlorid hinzu, so erhält man das bekannte orange- bis zinnoberrote Salz der Dioxydreihe.

Aber auch durch Reduktion von Tetrachlorid, $PdCl_4$, kann man zur Sesquichloridstufe gelangen. Schüttelt man eine wässerige Lösung von Palladiumtetrachlorid einige Augenblicke in der Kälte mit Alkohol, so kann man mittels Cäsiumchlorid das entstandene Palladiumtrichlorid nachweisen durch das schwarzgrüne Salz der Sesquioxydreihe. Das Tetrachlorid geht auch schon beim Kochen seiner purpurroten Lösung in Wasser an der Luft unter Chlorabgabe in die braunrote Lösung von Palladiumsesquichlorid über. Bei weiterem Kochen zerfällt auch dieses und liefert neben freiem Chlor eine gelbe Lösung von Palladiumchlorür, die kein unlösliches Doppelsalz mehr erzeugt. — Auf keine Weise gelingt es dagegen von dem Tetrachloriddoppelsalz ausgehend zur Sesquioxydstufe durch Reduktion zu gelangen. Beim Kochen mit Wasser oder besser verdünnter Salzsäure, um hydrolytische Oxydbildung zu verhindern, entsteht unter Chlorentwickelung nur Chlorürdoppelsalz. Schon in der Kälte findet mit Wasser Zersetzung zu Me_2PdCl_4 statt unter Chlorabgabe, ebenso mit Oxalsäure, was unter dem Mikroskop deutlich zu verfolgen ist. Sesquichloridsalz, welches durch die charakteristische Farbe zu bemerken wäre, tritt dabei als Zwischenbildung nicht auf.

Freies Sesquichlorid, $PdCl_3$, kann sich indessen auch aus den beiden Seitenstufen, dem Di- und Tetrachlorid bilden. Die Fällung des Sesquichloridsalzes ist dann auch natürlich erhältlich, wenn Oxydulhydrat und Dioxyd, in gleicher Menge ungefähr, gemischt mit Chlorcäsium mit verdünnter Salzsäure übergossen werden. Das Entstehen des grünen Salzes der Sesquioxydreihe aus dem primären Produkt der Elektrolyse mit Cäsiumchlorid und Salzsäure ist demnach an und für sich noch kein Beweis, dafs vorher wirklich Sesquioxydhydrat, $Pd_2O_3.xH_2O$, vorhanden war; aber der vollständig quantitative Umsatz des elektrolytischen Produktes zu Sesquichloriddoppelsalz, der im Falle eines Gemisches von Oxydul und Dioxyd jeweils genau die gleichen Mengen derselben erfordern würde und unter dem Mikroskop deutlich erkennbar ist, beweist die Existenz des Sesquioxyds. Man kann nicht erwarten, dafs bei der Elektrolyse, zumal in so stark saurer Lösung, ein Produkt entsteht, das immer ein exakt gleiches Gemisch von Oxydul und Dioxyd darstellt.

Eigenschaften der Doppelsalze, Me_2PdCl_5.

Die Alkalichloriddoppelsalze des Sesquichlorids zeigen ganz ähnliches Verhalten wie die der Dioxydreihe. Ihre Zersetzlichkeit unter Chlorentwickelung ist nur noch gröfser, wohl auch infolge ihrer gröfseren Löslichkeit als die der Tetrachloriddoppelsalze, wie das am Kaliumsalz schon beschrieben worden ist. Selbst in einer konzentrierten wässerigen Lösung von Alkalichlorid, in welcher z. B. K_2PdCl_6 ganz beständig ist, tritt schon teilweiser Zerfall ein, was man deutlich an den auftretenden doppelbrechenden Krystallen von (Rb_2) Cs_2PdCl_4 beurteilen kann. Mit Wasser gekocht liefert das schwarze Cäsium- und das grüne Rubidiumsalz, ganz ähnlich wie das orangenrote Cs_2PdCl_6 und Rb_2PdCl_6, durch Hydrolyse braune Oxydfällung. Auch die klare Lösung des Kaliumpalladiumschlorids wird übrigens, wie wir beobachteten, beim Kochen allmählich kolloidal und läfst dann ebenfalls Oxyd ausfallen. Chlorürdoppelsalz in Lösung bleibt beim Kochen unverändert.

Mit Natronlauge und Soda wird Palladiumsesquichloriddoppelsalz schnell in Lösung gebracht, die jedoch bald trübe wird und nach kurzem Stehen ebenfalls Oxydhydrat niederfallen läfst, analog dem Verhalten von Me_2PdCl_6. Beim schwachen Erhitzen des trockenen Salzes an der Luft wird das schwarze Cäsiumsalz Cs_2PdCl_5 zunächst braun und geht dann unter Chlorentwickelung in fleischrot (Cs_2PdCl_4) über. Beim Erkalten kehrt natürlich die schwarze Farbe nicht wieder. Unterschiedlich davon wird der Komplex des Palladiumtetrachlorids, Me_2PdCl_6, beim Erhitzen dunkel, erhält aber seine rote Farbe beim Erkalten wieder zurück, also offenbar nur infolge geänderter Lichtabsorption durch Temperaturerhöhung, welche sehr viele Substanzen zeigen.

Energetische Verhältnisse der Chloride und Doppelsalze.

Aus den obigen Beobachtungen ergibt sich die merkwürdige Tatsache, dafs Palladiumsesquichlorid bezüglich seines Chlordruckes zwischen Di- und Tetrachlorid steht, da es sich aus diesen beiden bildet und nicht in dieselben zu spalten ist. Alle drei Chloride des Palladiums bilden sich exoenergetisch mit Chlor von Atmosphärendruck. Die Sesquioxydstufe wurde bisher deshalb nicht gefunden, weil auf Zusatz von Chlorkalium zur Palladiumtrichloridlösung man nur das rote Salz der Dioxydreihe erhalten kann, indem das zu erwartende Kaliumpalladiumsesquichlorid freiwillig in die beiden Seitenstufen zerfällt.

Dies zeigt deutlich, daſs die energetischen Verhältnisse sich durch Doppelsalzbildung umkehren,

$$PdCl_2 + PdCl_4 \longrightarrow 2\,PdCl_3$$
$$K_2PdCl_4 + K_2PdCl_6 \longleftarrow 2\,K_2PdCl_5$$

so daſs die freie Energie bei der Bildung von Di- und Tetrachloriddoppelsalz gröſser sein muſs als die bei der Bildung von Sesquichloriddoppelsalz aus den Komponenten. Letzteres bildet sich nicht mehr aus denjenigen des Chlorürs und Tetrachlorids, sondern spaltet sich umgekehrt unter teilweiser Chlorentwickelung in das Salz der Di- und Tetrachloridreihe. Cäsiumsalz gibt in der Kälte diesen Zerfall weniger deutlich als das Rubidiumsalz, da es, wie oben erwähnt, schwerer löslich ist. Dagegen erfolgt die Umwandlung deutlich verfolgbar beim Erwärmen. Um das Ausfallen von hydrolytisch entstehendem Oxydhydrat dabei zu verhindern, kocht man das Cäsiumpalladiumsesquichlorid besser mit verdünnter Salzsäure, anstatt mit reinem Wasser; die schwarzgrüne Farbe geht dabei in die rote des Tetrachloridsalzes über, während gleichzeitig entstehendes Cäsiumpalladiumchlorür gelöst wird. Diese besonderen Energieverhältnisse bedingen dann wohl auch die charakteristisch abweichende Salzfarbe der Mittelstufe, von derjenigen der Seitenstufen.

Sie finden ihr Anlaogon bei den Quecksilberchlorverbindungen. Wie bekannt gibt Sublimat mit Quecksilber unlösliches Kalomel:

$$HgCl_2 + Hg \longrightarrow 2\,HgCl.$$
$$HgCl_2.2\,NaCl + Hg \longleftarrow 2\,HgCl.2\,NaCl\,.$$

Tritt dagegen mit Chlornatrium Komplexbildung ein, so zerfällt das komplexe Salz 2 HgCl.2 NaCl in wässeriger Lösung zu $HgCl_2$.2 NaCl und metallischem Quecksilber, also in umgekehrter Richtung als es bei den freien Chloriden der Fall ist. Bei der Komplexbildung aus Sublimat wird mehr Energie frei als bei derjenigen aus Kalomel, so daſs das Komplexion $(Hg_2Cl_4)''$ einen gröſseren Quecksilberdruck besitzt als das Ion $(HgCl_4)''$.

Das Verhalten der wasserhaltigen Palladiumoxyde gleicht also demjenigen der analogen wasserfreien Iridiumoxyde, bei denen L. Wöhler und W. Witzmann[1] durch Dissoziationsversuche feststellten, daſs Iridiumsesquioxyd einen höheren Sauerstoffdruck hat als Dioxyd, also sich in die zwei Seitenstufen umlagert. Es liefert

---

[1] l. c.

aber wie das Palladiumsesquihydroxyd ein Sesquichlorid, das einen niedrigeren Chlordruck aufzuweisen hat als das Tetrachlorid. Die Verhältnisse liegen beim Platin ganz ähnlich, sie werden zur Zeit von uns studiert.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurde das bisher unbekannte Palladiumsesquioxydhydrat, $Pd_2O_3.xH_2O$, als Primärprodukt der Elektrolyse von Palladiumoxydulnitrat sowie seiner Oxydation mittels Ozon in deutlich saurer Lösung hergestellt. Die Bedingungen seiner Reindarstellung und seiner Zusammensetzung wurden gegeben, die weitere sekundäre Umwandlung des primären Sesquioxyds in Dioxyd durch freiwilligen Zerfall des ersteren in Dioxyd und Oxydul dargetan.

2. Beide Oxyde, das Dioxyd- und Sesquioxydhydrat, zersetzen sich bei Zimmertemperatur selbst in Sauerstoff von 80 Atm. Druck, sie sind also beide unter gewöhnlichen Bedingnngen endoenergetischer Natur.

3. Es wurde das graugrüne Rubidiumpalladiumsesquichlorid und das schwarzgrüne Cäsiumpalladiumsesquichlorid als reguläre Krystalle aus dem Sesquioxydhydrat mit Salzsäure erhalten, ihr leichter Zerfall in den beiden äufseren komplexen Chlorierungsstufen dargetan.

4. Die Entstehung von Sesquichlorid aus Palladiumchlorür bei seiner Oxydation mit Chlor als erste Chlorierungsstufe konnte durch die Doppelsalze nachgewiesen werden, ebenso die Bildung von Sesquichlorid als erste Stufe beim Zerfall des Tetrachlorids, so dafs es energetisch zwischen beiden steht.

Karlsruhe, Chem. Institut der technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Februar 1908.

Über das Ammoniakgleichgewicht.

Von

F. Jost.

Mit 1 Figur im Text.

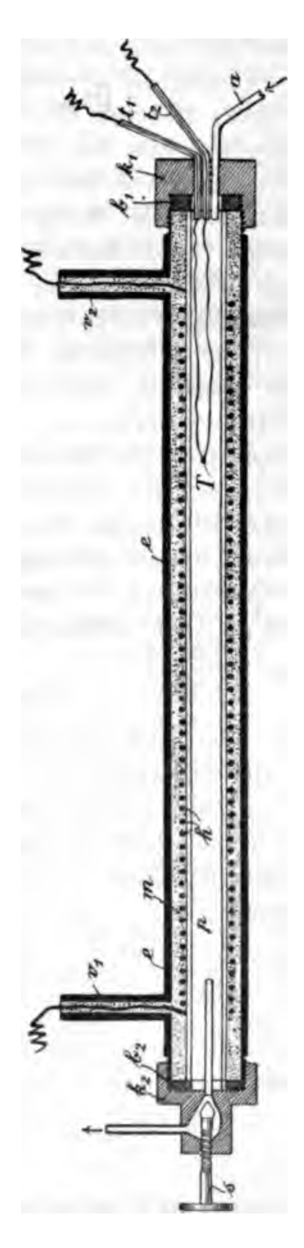
Um bei langsam verlaufenden chemischen Prozessen das Gleichgewicht zu erreichen, bedient man sich mehrerer prinzipieller Verfahren; man arbeitet mit beschleunigenden Katalysatoren, ferner kann man die Konzentrationen der aufeinander reagierenden Substanzen erhöhen oder endlich die Temperatur steigern. Letzteres bedingt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Für unseren Fall wurde die Konzentrationserhöhung durch Erhöhung des Druckes bewirkt. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist mit erhöhtem Drucke gleichzeitig eine Steigerung der Ausbeute verbunden, wenn die Reaktion mit einer Volumverminderung verknüpft ist. Nernst konstruierte daher einen elektrischen Druckofen, bei welchem Gase untereinander oder mit festen Körpern bei genau definierten Drucken und Temperaturen zur Reaktion gebracht werden können. Gleichzeitig ist von Vorteil, dafs mit der Anwendung höheren Druckes eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden ist.

Elektrischer Druckofen.[1]

Der Druckofen bestand aus einem 40 cm langen und 0.5 cm dicken Eisenrohr *e*, das an beiden Enden mit zwei Eisenkappen k_1 und k_2 verschraubt werden konnte. Zum Dichten wurden Bleiringe b_1 und b_2 verwandt. In dem Eisenrohr befand sich der eigentliche Ofen, der aus einer Porzellanröhre *p* von 40 cm Länge und einem inneren Durchmesser von 0.7 cm bestand, die Wandstärke betrug 0.1 cm. Auf der Porzellanröhre war der Platindraht *h* 0.5 mm stark in Windungen von 1.3 mm Abstand gewickelt. Der Draht wurde mit einem Gemisch von Magnesia und Wasserglas gleich-

[1] *Z. f. Elektrochem.* 1907, 521.

bestrichen. An die Enden des Platindrahtes wurden zwei
e Messingdrähte hart angelötet, die durch zwei Messingröhren v_1
, von denen sie durch dünne Porzellanröhren isoliert sind, nach
geführt, zur Zuführung des Stromes dienen. Der Zwischen-
zwischen eigentlichem Ofen und Eisen-
rurde zum Wärmeschutz mit fein ge-
ter Magnesia *m* ausgefüllt, und zwar
beim Füllen durch andauerndes
n des Eisenrohres darauf geachtet,
lie Masse überall gleichmäſsig zu-
n sinterte, damit bei geheiztem Ofen
ärme nach auſsen hin überall gleich-
abgegeben wurde. Um zu ver-
n, daſs Gasmengen durch die Magne-
ung in den vorderen Teil des Ofens
en konnten, ohne mit dem im Por-
rohre befindlichen Katalysator in Be-
ig gekommen zu sein, wurde an den
des Rohres der Abschluſs zwischen
ohr und Porzellanrohr durch mit
rglas getränkter Asbestfaser gebildet.
dem Trocknen bildete die feste As-
hicht eine für Gas undurchlässige
. Die vordere Kappe k_1 enthält drei
bohrungen, an die drei Kupferröhren
tet sind. Zwei Röhren t_1 und t_2
das durch Porzellankapillaren von
andungen der Röhre isolierte Thermo-
it *T*, das in die Mitte des Ofens
hindurch, während die dritte *a* zur
ırung des Gasgemisches mit der
verschraubt war. Die hintere Eisen-
k_2 enthält das Ventil, das die Aus-
eschwindigkeit des Gases regelt. Es
t aus einer feinen, gedrehten Eisen-
ıbe *s* mit harter Spitze, die eine
ungefähr 0.2 mm weite Öffnung ver-
st. Durch vorsichtiges Schrauben
ich das in dem Ofen unter sehr hohen
en befindliche Gasgemisch in jeder



gewünschten Strömungsgeschwindigkeit entspannen. Ein feiner Kanal, in der Figur stark übertrieben gezeichnet, gestattet den Gasen den Austritt in eine Kupferkapillare.

Die vollständige Dichtung des Ofens geschah durch Siegellack, und zwar wurden die Röhren, die Thermoelement und Elektroden hindurchlassen, erhitzt, und dann an den Enden flüssiger Siegellack herumgegeben. Der dünnflüssige Siegellack füllte beim Ablaufen die Räume zwischen der Isolation auf ca. 10—12 cm Länge aus. Nach dem Erkalten hält diese Dichtung Drucke von 100 Atmosphären gut aus. Während des Versuches lag der Ofen in einem Holzbottich unter Wasser. Ein Strom zufliefsenden kalten Wassers sorgte für die Entfernung der abgegebenen Wärme. Der Ofen wurde mit Gleichstrom von 220 Volt Spannung geheizt, die gewünschte Temperatur durch vorgelegte Gleitwiderstände erreicht. Bei 1000° C war die Temperatur im Ofen auf eine Länge von 20 cm innerhalb 15° konstant. Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement, Platin-Platinrhodium nach Le Chatelier von der Firma W. C. Heraeus. Die Eichung des Thermoelementes geschah durch Bestimmung des Goldschmelzpunktes eines dünnen Golddrahtes. Die thermoelektrische Kraft des Elementes wurde mit einem Millivoltmeter, das einen Widerstand von 420 Ω hatte, bestimmt. Nach Berücksichtigung der im Zimmer herrschenden Temperatur, liefs sich die im Ofen befindliche Temperatur bestimmen.

Ergebnis der älteren Versuche.

Versuche über die Bildung von Ammoniak mehr qualitativer Natur sind von O. und R. Margulies und F. Russ ausgeführt worden. Und zwar liefsen Verff. Wasserstoff bei hohen Temperaturen auf Calcium-, Lithium- oder Magnesiumnitrid einwirken. Wegen der Geringfügigkeit der Ammoniakausbeute wurde diese Arbeit aufgegeben.

Die Bildung und das Gleichgewicht von Ammoniak quantitativ zu bestimmen, wurde von F. Haber und G. van Oordt[1] unternommen. Die Arbeit war veranlafst durch eine Anfrage aus der Technik, ob es möglich sei, einen Katalysator zu finden, der die Gewinnung des Ammoniaks aus den Elementen für die Technik gewinnbringend erscheinen liefs.

Die Versuchsanordnung von Haber und van Oordt ist folgende:

[1] *Z. anorg. Chem.* **44**, 341.

Ein durch Ätzkalk getrockneter Strom von Ammoniak, hergestellt aus der durch Wärme leicht zersetzlichen Verbindung von Ammoniak und Ammoniumnitrat, trat, nachdem er einen Blasenzähler passiert, in eine Porzellanröhre ein, die sich in einem auf 1000° geheizten elektrischen Ofen befand. An der heifsesten Stelle der Röhre befand sich der Katalysator und das Ende des Thermoelementes. Nachdem bei dieser Temperatur das durchströmende Gas in seine Komponenten zerfallen und das Gleichgewicht sich eingestellt hatte, trat es in eine VOLLHARDsche Absorptionsflasche, in der sich eine bestimmte Menge einer $^1/_{50}$- oder $^1/_{100}$ norm. H_2SO_4 befand. Beim Austritt aus der Absorptionsflasche trat das von neuem sorgfältig getrocknete Gas in eine, der ersten gleichartig beschickte und in demselben Ofen sich befindende Porzellanröhre ein. Das neugebildete Ammoniak wurde durch eine zweite Absorptionsflasche, der Gasrest durch Auffangen in einem Gasometer bestimmt. Als Katalysatoren wurden fein verteiltes Eisen oder Nickel verwandt.

Das Ergebnis der Versuche von HABER und VAN OORDT sei kurz in nachstehender Tabelle angegeben:

Temp. 1000—1020°.

Nr.	Übergeleitete Liter Gas, reduziert	Von 1000 Teilen NH_3 sind unzerfallen	Statt 1000 Teile NH_3 wurden gebildet
1	15.706	0.20	0.26
2	16.530	0.21	0.14
3	13.786	0.23	0.16
4	16.863	0.15	0.14
5	11.380	0.20	0.21
6	12.173	0.25	0.11
7	12.359	0.485	0.272

Wie Verff. selbst angeben, liegen diese unter sich stark abweichenden Resultate weniger an der schwankenden Temperatur des Ofens, als in der Ungenauigkeit der Ammoniakbestimmung. Die Versuche haben den Nachteil, dafs jeder einzelne eine zu lange Zeit in Anspruch nahm, aufserdem ist die Konzentration des Ammoniaksfür eine sichere Bestimmung zu gering.

Aus den mitgeteilten Versuchen schliefst HABER, dafs Ammoniak mit seinen Zerfallsprodukten bei 1020° im Gleichgewicht ist, wenn von 1000 Molen Ammoniak 999.76 zerfallen sind. Für die Kon-

stante bei 1020° ergibt sich folgender Wert, wenn man die Partialdrucke der Komponenten einführt:

$$\sqrt{K}_{1020^\circ} = \frac{0.75^{3/2} . 0.25}{0.12 \cdot 10^{-3}} = 2706 \cdot$$

Aus der Kenntnis der spezifischen Wärme von Ammoniak und der Wärmetönung bei Zimmertemperatur (12 000 cal THOMSEN) berechnet sich die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt zu 10 330 cal. Unter Berücksichtigung, dafs beim Gleichgewicht $t = 0$ ist, berechnet HABER[1] mit Hilfe der Formel für die Reaktionsenergie und dem Ergebnis des Versuches bei 1020°, die in dieser Formel noch unbekannte Konstante, die er zu 19.18 bestimmt.

Für eine bestimmte Temperatur berechnet HABER mit Hilfe der Gleichung

$$\ln K = \frac{Q_0}{R T} - \sigma' \frac{\ln T}{R} - \sigma'' \frac{T}{R} + \frac{\text{konst.}}{R} \cdot$$

$$\ln K = \frac{10\,329}{R T} - \frac{14.21}{R} \log^{10} T + \frac{0.0014\, T}{R} + \frac{19.18}{R}$$

das Ammoniakgleichgewicht für ein äquivalentes Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff.

Zusammensetzung.

Temp. in °C	Vol.-% H_2	Vol.-% N_2	Vol.-% NH_3
27	1.12	0.37	98.51
327	68.46	22.82	8.72
627	74.84	24.95	0.21
927	75	25	0.024
1020	75	25	0.012

Nach obiger Formel berechnet sich für 1020° C nicht eine Ammoniakkonzentration von 0.012%, sondern von 0.015%.

Es wurden dann von HABER und VAN OORDT die Ammoniakbildung mit Zwischenreaktionen, aus der Einwirkung von Wasserstoff auf die Nitrüre von Calcium und Mangan, und von Stickstoff auf die Hydrüre der betreffenden Metalle untersucht, doch fängt auch hier die Wirksamkeit der Zwischenkörper erst in einem

[1] Thermodynamik, techn. Gasreaktionen, S. 186.

Temperaturgebiete an, bei der die Lage des Gleichgewichtes bereits eine sehr ungünstige ist.

W. Nernst hat in seiner Arbeit: „Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen“[1] einen Weg angegeben, chemische Gleichgewichte aus der Kenntnis der Wärmetönungen ohne experimentelle Daten zu berechnen.

Im Falle des Ammoniakgleichgewichtes stiefs man im Gegensatz zu den zahlreichen bestätigenden Beispielen auf eine auffallend grofse Abweichung, indem sich für einen Wert von $x = 1.2 \cdot 10^{-2}$ $^0/_0$ NH_3 eine absolute Temperatur von 893° berechnete, während Haber und van Oordt für diese Konzentration des Ammoniaks 1293° fanden. Da die Frage des Ammoniakgleichgewichtes von hoher wissenschaftlicher und theoretischer Bedeutung ist, so schien aus diesem Grunde eine Nachprüfung des Ammoniakgleichgewichtes dringend wünschenswert, insbesondere, da die Versuche von Haber und van Oordt keine grofse Genauigkeit beanspruchen können.

Es handelte sich nun darum, die Ausbeute an Ammoniak bei den hohen Temperaturen zu vergröfsern, um so die Fehler bei der Ammoniakbestimmung zu verringern. Es wurde deshalb der vorher beschriebene Druckofen benutzt, der es ermöglicht, bei Temperaturen bis 1200° und Drucken von 100 Atmosphären zu arbeiten. Nach dem Massenwirkungsgesetze läfst sich die Ammoniakmenge durch höhere Drucke steigern, sie ist dem angewandten Drucke proportional. Ein weiterer Vorteil der Anwendung hohen Druckes ist in der dadurch hervorgerufenen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erblicken.

Mit Hilfe dieser verbesserten Methode ist es gelungen, das Ammoniakgleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen und völlig sicher zu bestimmen.

Die ersten Versuche wurden von Herrn Dr. Jellinek unternommen und ergaben mit Sicherheit, dafs der von Haber angegebene Wert ungefähr viermal zu hoch ist. Ich unternahm es dann durch eine Menge von genauen Versuchen und nach Anbringung einiger Verbesserungen in der Apparatur des Ofens, die vorher aufser acht gelassen worden waren und merkliche Fehler ergeben hatten, die genauen Werte für das Ammoniakgleichgewicht festzulegen.

Inzwischen ist eine neue Arbeit von Haber und Le Rossignol[2]

[1] Nachrichten der K. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Göttingen.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 40, 2144.

über das Ammoniakgleichgewicht entstanden, deren Anlaſs die Mitteilung von Hr. NERNST, die Ergebnisse der Untersuchung des Herrn Dr. JELLINEK enthaltend, gewesen ist. Bei dieser neuen Untersuchung wurde die frühere Arbeitsmethode von HABER und VAN OORDT beibehalten, jedoch eine gröſsere Anzahl von Katalysatoren benutzt und die Methode der Ammoniakbestimmung verfeinert. Die neuen zahlreichen Versuche stimmen untereinander weit besser überein, als die nach dieser Methode früher erhaltenen. Sie ergaben ebenfalls im Sinne der Vorversuche eine weit geringere Ammoniakausbeute wie die früheren Versuche.

Versuchsanordnung.

Da die ersten Versuche voneinander abweichende Werte ergaben, so wurde eine feine Porzellankapillare in die hintere Kappe eingekittet. Dieselbe ragte, wie aus der Figur ersichtlich, ein Stück in den Ofen hinein und führte das Gasgemisch rasch aus der Gleichgewichtszone. Der vordere Teil der Porzellanröhre wurde auſserdem mit reiner Asbestfaser gestopft, so daſs ein Vorschleudern des Katalysators in die vorderen, kälteren Teile der Röhre durch den eintretenden Gasdruck verhindert wurde.

Der andere Grund für die untereinander abweichenden Resultate bestand darin, daſs der verwandte Bombenstickstoff nicht völlig Sauerstoff frei ist und sich so in dem Ofen eine geringe Menge Wasser bildete, die einen Teil des Ammoniaks aufnahm. Um diesen Fehler zu beseitigen, wurde zwischen Bombe und Ofen eine $^1/_2$ m lange, spiralförmig gewundene Kupferröhre, die mit Palladiumasbest dick gestopft war und auf 300° erhitzt wurde, angebracht. Das gebildete Wasser wurde in einem vorgelegten und gut verlöteten gröſseren Kupferrohr, das mit Chlorcalcium gefüllt war, aufgenommen. Das Chlorcalcium wurde von Zeit zu Zeit erneuert.

Das Stickstoff-Wasserstoffgemisch von hohem Druck wurde hergestellt, indem man in eine Bombe, die 60 Atm. Wasserstoff enthielt, 20 Atm. Stickstoff aus einer Stickstoffbombe von 100 Atm. Druck durch eine Kupfercapillare übertreten lieſs.

Die nun Stickstoff und Wasserstoff in äquivalentem Verhältnis enthaltende Bombe wurde mit einem Manometer versehen. Dasselbe wurde durch Parallelschaltung mit einem gestempelten Normalmanometer der Firma Schaeffer & Budenberg in Magdeburg, geeicht.

Zu Beginn des Versuches wurde die Kupferspirale, die den Palladiumasbest enthält, ungefähr $^1/_4$ Stunde erhitzt, gleichzeitig der Strom zum Heizen des Ofens eingeschaltet und durch Verschieben der Gleitwiderstände innerhalb kurzer Zeit die gewünschte Temperatur erreicht. Dann wurde das Gasgemenge in langsamem Strom in den Ofen eingeführt. Gleichzeitig wurde die Austrittsgeschwindigkeit reguliert. Nachdem der Versuch eine Zeitlang, ungefähr eine Stunde, oft noch länger, im Gange war, wurde erst mit dem eigentlichen Versuche, Bestimmung des gebildeten Ammoniaks und Auffangen des Restgases, begonnen.

Das entweichende Gasgemisch wurde durch eine langgestreckte Vorlage, die zur Bestimmung des Ammoniaks mit einigen Tropfen Methylorange und einer bekannten Menge, gewöhnlich 5, 10 oder 15 ccm einer $^1/_{100}$- oder $^1/_{94.6}$ norm. H_2SO_4 beschickt war, geleitet, sodann wurde es in einer pneumatischen Wanne über Wasser in Mefszylindern aufgefangen. Trat gerade der Farbenumschlag in der Vorlage ein, so wurde durch einen Dreiweghahn ein neuer Versuch eingeleitet. Aus der bekannten Menge der vorgelegten norm. H_2SO_4, dem auf 0° und 760 mm Druck reduzierten Volumen des Restgases, wurde der Prozentgehalt von Ammoniak berechnet. Die Zusammensetzung des Restgases wurde von Zeit zu Zeit gasanalytisch bestimmt. Die Konstante der Reaktion wurde durch die nun gegebenen Partialdrucke der Komponenten des Gasgemisches und dem vom Manometer angezeigten, bei der Reaktion im Ofen herrschenden Druck berechnet.

Als Katalysatoren diente bei den ersten Versuchen, bei den Temperaturen von 876—1040°, Platinfolie. Bei den späteren wurde fein verteiltes Eisen oder Mangan verwandt. Das Eisen wurde durch Reduktion von Eisenoxyd im Wasserstoffstrom erhalten. Mangan wurde nach der Methode von PRELINGER[1] durch Elektrolyse von Mangansulfat, Quecksilber als Kathode, hergestellt. Das erhaltene Manganamalgam wurde im Vakuum getrocknet und das Quecksilber im Ammoniakstrom abgetrieben.

Die zur Titration verwandte Schwefelsäure war durch Verdünnen einer Normalschwefelsäure erhalten. Der Titer der verwandten Säure wurde mit einer $^1/_{10}$ norm.-$Ba(OH)_2$-Lösung bestimmt. Als Indikator wurde Methylorange verwandt, das noch einen Farbenumschlag auf Zusatz eines Tropfens der verdünnten Säure erkennen

[1] *Monatsh. für Chemie* 14, 353.

liefs. Die Säure wurde mit einer geeichten, ausgewogenen Pipette in die Vorlage übergeführt.

Die Ergebnisse und ihre Berechnung.

Im folgenden sind die Ergebnisse in Tabellen zusammengestellt. Die Schwankungen des Gleichstromes wurden durch Verschieben der vorgelegten Gleitwiderstände ziemlich aufgehoben, so dafs die Temperatur während der Versuche annähernd konstant blieb. Schwankungen von $\pm 5^0$ liefsen sich jedoch nicht vermeiden.

p sind die Partialdrucke der einzelnen Gase, *P* der im Ofen herrschende Druck in Atmosphären.

Temp. in °C	Strömungsgeschwindigkeit ccm pro Min.	Katalysator	Zusammensetzung des Gases	Gebildetes NH_3 in %	Druck in Atm.	$\sqrt{K} = \frac{p_{H_2}^{3/2} p_{N_2}^{1/2}}{p_{NH_3}} P$
685	48.0	Mn	0.765 H_2 u. 0.235 N_2	0.896	49.6	1796
	32.5			0.880	49.6	1828
	13.4			0.886	49.6	1816
	5.3			0.849	49.1	1875
	4.8			0.859	49.1	1854
809	179.0	Mn	0.76 H_2 u. 0.24 N_2	0.530	57.4	3515
	137.0			0.494	57.4	3771
	49.0			0.494	57.4	3771
	36.0			0.490	57.4	3802
	20.4			0.513	57.4	3632
	18.1			0.500	57.4	3726
	7.4			0.498	57.0	3715
809	92.1	Mn	0.765 H_2 u. 0.235 N_2	0.341	40.2	3825
	46.6			0.335	40.4	3911
	26.1			0.331	40.2	3939
	16.5			0.337	40.2	3870
	8.5			0.336	40.2	3881
	4.0			0.346	40.2	3770
836	64.3	Mn	0.765 H_2 u. 0.235 N_2	0.436	56.8	4210
	32.1			0.411	57.6	4549
	18.9			0.396	57.6	4721
	3.0			0.420	57.0	4365
876	75.0	Pt	0.65 H_2 u. 0.35 N_2	0.236	44.5	5846
	64.6			0.238	48.2	6280
	41.4			0.254	48.2	5884
	38.1			0.245	48.2	6100

in °C	Strömungs-geschwindigkeit ccm pro Min.	Katalysator	Zusammensetzung des Gases	Gebildetes NH_3 in %	Druck in Atm.	$\sqrt{K} = \frac{p_{H_2}^{3/2}\, p_{N_2}^{1/2}}{p_{NH_3}} P$
	27.4			0.251	48.2	5954
	17.8			0.250	45.4	5630
	13.8			0.250	45.0	5582
20	54.0	Pt	0.82 H_2 u. 0.18 N_2	0.273	63.7	7350
	42.5			0.278	69.0	7820
	28.5			0.276	64.0	7305
	28.0			0.292	69.0	7450
	21.4			0.299	68.5	7220
	17.8			0.265	62.5	7430
	9.3			0.250	62.0	7813
20	63.0	Pt	0.75 H_2 u. 0.25 N_2	0.221	53.0	7790
	27.5			0.230	53.0	7483
	16.5			0.230	53.0	7483
20	74.0	Pt	0.78 H_2 u. 0.22 N_2	0.290	69.5	7728
	26.0			0.325	74.5	7393
	6.9			0.311	72.0	7466
00	37.5	Pt	0.82 H_2 u. 0.18 N_2	0.181	58.3	10150
	30.0			0.182	58.3	10090
	29.3			0.179	58.3	10260
	18.6			0.176	57.8	10260
	8.3			0.177	56.3	10020
00	120.5	Pt	0.65 H_2 u. 0.35 N_2	0.175	58.4	10350
	48.1			0.151	48.7	10000
	35.5			0.151	51.0	10480
	29.2			0.168	58.9	10860
	24.0			0.165	53.5	10060
	14.6			0.169	59.8	10970
	9.4			0.163	52.0	10030
	9.3			0.159	52.0	10090
00	146.0	Pt	0.75 H_2 u. 0.25 N_2	0.053	16.4	10050
	48.0			0.061	18.8	10100
	22.6			0.057	17.7	10060
40	186.0	Pt	0.78 H_2 u. 0.22 N_2	0.181	68.0	12140
	46.5			0.181	68.0	12140
	40.5			0.182	68.0	12080
	19.0			0.179	68.0	12270
	8.8			0.180	68.0	12210

Zersetzung von Ammoniak.

Um die vollständige Sicherheit zu erhalten, dafs die gefundenen Werte für das Ammoniakgleichgewicht auch richtig sind, wurde noch der Zerfall von Ammoniak bestimmt. Die Versuchsanordnung blieb dieselbe. Als Katalysatoren wurden fein verteiltes Eisen und Mangan verwandt. In eine leere Bombe wurde aus einer mit flüssigem Ammoniak gefüllten Bombe ca. 1 Atm. Ammoniak eintreten gelassen, das Gas mit Wasserstoff und Stickstoff darauf verdünnt und auf etwa 50 Atm. gebracht. Ein Versuch bei kaltem Ofen ergab, dafs das Gasgemisch etwas mehr als 2 % Ammoniak enthielt, vollständig ausreichend für die folgenden Versuche, da im Höchstfalle beim Gleichgewicht (siehe Tabelle) nur 0.7 % NH_3 unzerfallen blieben. Die folgende Tabelle gibt die aus der Zersetzung von Ammoniak erhaltenen Werte.

Temp. in °C	Strömungsgeschwindigkeit ccm pro Min.	Katalysator	Zusammensetzung des Gases	Gebildetes NH_3 in %	Druck in Atm.	$\sqrt{K} = \frac{p_{H_2}^{3/2} p_{N_2}^{1/2}}{p_{NH_3}} P$
705	59.0	Mn	0.795 H_2 u. 0.205 N_2	0.670	46.0	2201
	43.4			0.688	46.0	2144
	38.7			0.682	46.0	2162
	26.7			0.660	46.0	2234
	19.7			0.670	46.0	2201
	19.3			0.686	46.0	2150
	16.2			0.663	46.0	2224
	15.2			0.667	46.0	2211
	3.5			0.698	46.0	2113
790	42.2	Mn	0.752 H_2 u. 0.248 N_2	0.520	53.9	3367
	12.2			0.495	54.9	3585
	5.6			0.518	54.9	3442
845	65.0	Fe	0.795 H_2 u. 0.205 N_2	0.322	49.1	4890
976	109.5	Fe	0.795 H_2 u. 0.205 N_2	0.155	44.5	9204
	89.0			0.157	44.5	9087
	42.0			0.156	44.5	9145

Thermodynamische Berechnung.

Berechnet man aus den erhaltenen Konstanten und den zugehörigen absoluten Temperaturen die Wärmetönung nach der Formel:

$$Q = \frac{(\log K_2 - \log K_1)\, 4.571\, T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \tag{1}$$

unter der Annahme, dafs sich Q mit der Temperatur nicht merklich ändert und T_1 und T_2 nicht zu fern voneinander liegen, so ergibt sich für die Bildungsenergie von Ammoniak aus unseren Versuchen im Mittel $Q = 14100$ cal für $T = 1150^0$ absolut. Es ist hier die Wärmetönung nur aus den Versuchen über die Synthese des Ammoniaks berechnet, da hier ein gröfseres und genaueres Tatsachenmaterial vorliegt. Wir wollen die Bildungsenergie von Ammoniak für unsere weitere Rechnung zu 28000 cal für die Bildung von 2 Molen Ammoniak annehmen.

Der zweite Wärmesatz ergibt bekanntlich:

$$\log K = -\frac{Q}{4.571\,T} + B \qquad (2)$$

Die Werte von K lassen sich befriedigend durch die Gleichung

$$\log K = -\frac{28\,000}{4.571\,T} + 12.86 \qquad (3)$$

wiedergeben.

$$\log K = -\frac{6130}{T} + 12.86 \qquad (4)$$

K ist gleich $\frac{[H_2]^3[N_2]}{[NH_3]^2}$, wenn H_2, N_2 usw. die Partialdrucke der betreffenden Molekülgattung bedeuten. Bezeichnet man mit x den Partialdruck des aus dem theoretischen Gemenge bei Atmosphärendruck gebildeten Ammoniaks, so ergibt sich:

$$K = \frac{0.75^3\,0.25}{x^2} \qquad (5)$$

Führt man den Wert von K in Formel 4 ein, löst dieselbe nach x hin auf und bezieht sie nur auf die Bildung von 1 Mol Ammoniak, so ergibt sich:

$$\log x = \frac{3065}{T} - 6.918 \qquad (6)$$

In der folgenden Tabelle ist die Rechnung durchgeführt. Die Differenzen zwischen $100\,x$ beobachtet und $100\,x$ berechnet sind ungefähr ebenso grofs wie die Schwankungen der einzelnen Messungen.

[1] Obige Berechnung ist bereits in der *Z. f. Elektrochem.* 32 (1907), 521 veröffentlicht.

t	T	$\sqrt{K}$	100 x berechnet	100 x gefunden
685	958	1830	0.0196	0.0178
705*	978	2160	0.0165	0.0150
790*	1063	3465	0.00923	0.00937
809	1082	3783	0.0082	0.0087
836	1109	4460	0.00702	0.0072
845*	1118	4890	0.00665	0.00664
876	1149	5900	0.00561	0.0055
920	1193	7560	0.00448	0.0043
976*	1249	9145	0.00344	0.00355
1000	1273	10200	0.00308	0.0032
1040	1313	12170	0.00261	0.0026

* Sind Versuche der Zersetzung von Ammoniak.

Versuche bei niederem Druck.

Um dem Einwande zu begegnen, der von vornherein kaum Berechtigung hat, dafs die obigen Werte merklich von einer Abweichung der komprimierten Gase von den Gasgesetzen beeinflufst werden könnten, wurde eine Anzahl Versuche bei dem niederen Drucke von 12—15 Atm. ausgeführt. Das kleine Manometer wurde für diese Bestimmung durch ein grofses, feineres Instrument der Firma Schaeffer & Budenberg, das die 10tel Atm. genau anzeigte, ersetzt. Die nachstehende Tabelle enthält die erhaltenen Resultate, die sich mit den bei hohen Drucken erhaltenen vollständig in Einklang bringen lassen. Es ergab sich für $T = 1188^0$, $100x = 0.00464$, während Formel (6) den Wert 0.00460 liefert.

Temp. in °C	Strömungsgeschwindigkeit ccm pro Min.	Katalysator	Zusammensetzung des Gases	Gebildetes NH_3 in %	Druck in Atm.	$\sqrt{K} = \frac{p_{H_2}^{3/2} p_{N_2}^{1/2}}{p_{NH_3}} P$
915	28.6	Mn	0.751 H_2 u. 0.249 N_2	0.062	14.3	7490
	22.6			0.064	14.3	7256
	14.4			0.067	14.3	6932
	29.1			0.072	15.0	6760
	9.3			0.070	15.0	6960

Das Ammoniakgleichgewicht vom Standpunkte des Nernstschen Wärmetheorems.

Auch für das Nernstsche Wärmetheorem, das ja nur im Falle des Ammoniakgleichgewichtes eine auffallend grofse Abweichung zwischen Versuch und Rechnung ergab, läfst sich jetzt mit unseren erhaltenen Zahlen eine befriedigende Lösung geben.

Die mittlere Wärmetönung für Ammoniak berechnet sich aus unseren Daten zu 28000 cal für $T = 1150^0$ absolut und für die Bildung zweier Mole Ammoniak. Nimmt man für unseren Fall den von Berthelot bestimmten Wert für die Wärmetönung des Ammoniaks bei Zimmertemperatur $Q = 24\,400$ an, so läfst sich, da ein zu grofser Temperaturkoeffizient, nach allem was wir über die Änderung der spezifischen Wärme der Gase mit der Temperatur wissen, nicht anzunehmen ist, für Ammoniak die Wärmetönung nach der Formel:

$$Q = Q_0 + \Sigma\nu\, 3.5\, T + \beta T^2$$

$$Q = 23\,500 + 7\, T - 0.0035\, T^2$$

mit hinreichender Genauigkeit berechnen.

Temp. in °C absolut	Q berechnet	Q gefunden
290	25260	24400
1150	26890	28200

Die Reaktion:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 + 24\,400 \text{ cal}$$

gewinnt in der Form der Nernstschen Gleichung folgende Gestalt:

$$\log 2K = -\frac{Q_0}{4.571\, T} + \Sigma\nu\ 1.75\ \log T + \frac{\Sigma\nu\beta}{4.571}\, T + \Sigma\nu C,$$

wo Q_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt, 4.571 das Produkt aus der Gaskonstante R und dem logarithmischen Modulus und $\Sigma\nu C$ die Summe der den Stoffen eigentümlichen „chemischen Konstanten", die aus den kritischen Daten und Dampfdrucken der betreffenden Stoffe abgeleitet sind, bedeuten.

Die Summe der „chemischen Konstanten" ist in diesem Falle 2.58.

$$\Sigma \nu C = 3H_2 + N_2 - 2NH_3 = 6.60 + 2.6 - 6.62$$ [1]

$$\Sigma \nu C = 2.58.$$

Diese Daten wurden in die Gleichung zur Berechnung chemischer Gleichgewichte in homogener gasförmiger Phase eingesetzt:

$$\log 2K = -\frac{23\,500}{4.571\,T} + 3.5 \log T - \frac{0.0035\,T}{4.571} + 2.58.$$

$$\log 2K = -\frac{5141}{T} + 3.5 \log T - 0.00077\,T + 2.58.$$

Auf die Bildung nur eines Moles Ammoniak bezogen, ergibt sich die Formel:

$$\log \frac{0.75^{3/2}\,0.25^{1/2}}{x} = -\frac{2571}{T} + 1.75 \log T - 0.000385 + 1.29.$$

Die Rechnung ist so lange eine provisorische, bis wir nähere Kenntnis über die spezifische Wärme von Ammoniak, ebenso der „chemischen Konstanten“ C für Stickstoff, die gerade für dieses Gas, ebenso für Sauerstoff, am unsichersten sind, haben.

Die folgende Tabelle zeigt die geringe Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

$\sqrt{K}$	NH_3 in Vol.-% bei 1 Atm.	t in °C berechnet	t in °C beobachtet
12170	0.0026	953	1040
10200	0.0032	914	1000
7560	0.0043	835	920
5900	0.0055	791	876
4500	0.0072	746	836
3780	0.0087	721	809
1830	0.0178	614	685

Nach unseren Versuchen ergibt sich die Wärmetönung zu 28 000 cal, während Thomsen und Berthelot für Zimmertemperatur 24 000 cal, resp. letzterer 24 400 angeben. Da nach allem, was wir über die spezifischen Wärmen der Gase wissen, eine starke Änderung von Q mit der Temperatur kaum wahrscheinlich ist, so möchte man vermuten, daſs die von Thomsen und Berthelot gefundenen Werte für die Bildungswärme von Ammoniak etwas zu gering ausgefallen

[1] O. Brill, *Ann. Phys.* 21, 179.

sind, zumal da die von diesen beiden Forschern benutzte Methode (Bestimmung der Verbrennungswärme des Ammoniaks) notwendig unsichere Werte geben mufs; z. B. 1 % Fehler in der Bestimmung der Verbrennungswärme zieht etwa 8 % Fehler in der Bestimmung der Bildungswärme nach sich. Nimmt man daher, wie wahrscheinlich gemacht, für die Bildungswärme des Ammoniaks einen etwas gröfseren Wert an als 24000 cal, so wäre die Übereinstimmung der Theorie mit den durch das Experiment bestimmten Daten praktisch vollkommen.

Die Versuchsergebnisse der neueren Arbeit von Haber und Le Rossignol[1] kommen den von mir bestimmten Daten wesentlich näher als die früheren. Der immerhin noch beträchtliche Unterschied der Resultate dieser beiden Arbeiten geht aus nachstehender Tabelle hervor.

Temp. in ° C	NH_3 in Vol.-% für 1 Atm.	
	Haber	Jost
700	0.0221	0.0174
750	0.0152	0.0119
800	0.0108	0.00867
850	0.00906	0.00645
930	0.00650	0.00427
1000	0.00481	0.00320

Eine bestimmte Einzelursache für die beträchtlichen Abweichungen in den beiden Arbeiten anzugeben ist, mir nicht möglich. Auch finde ich keinen Grund, meine Zahlen, die aus einer Menge untereinander gut übereinstimmender Versuche erhalten sind, für unzuverlässig zu halten.

Zusammenfassung.

Als Resultate der vorliegenden Arbeit sind anzuführen:

1. Der von Nernst konstruierte elektrische Druckofen hat sich vollständig bewährt und dürfte für viele Prozesse ein wertvolles Hilfsmittel bilden.

2. Das Ammoniakgleichgewicht ist nach der Formel:

$\log x = \frac{3065}{T} - 6.918$ für das Temperaturgebiet von 700 – 1040° C durch eine Serie untereinander gut stimmender Versuche festgelegt.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 40, 2144.

Eine bestimmte Ursache für die noch vorhandene immerhin mäfsige Differenz mit den HABERschen Zahlen vermag ich nicht anzugeben.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. NERNST, für die fördernde Anregung zu dieser Arbeit, sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Berlin, Phys.-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1908.

Autorenregister und Sachregister

zu den Bänden 55, 56, 57.

Autorenregister.

S.

T.

U.

V.

W.

Sachregister.

L.

T.

U.

V.

W.

Z.

Fig. 1.
20 % Cu + 80 % Co
Geätzt mit NH_3 + H_2O_2.
100fache Vergrößerung.



Fig. 2.
50 % Cu + 50 % Co
Geätzt mit NH_3 + H_2O_2.
100fache Vergrößerung.

Fig. 3.
90 % Cu + 10 % Co
Geätzt mit NH_3 + H_2O_2
100fache Vergrößerung.



Fig. 4.
15 % Cu + 85 % Fe
Geätzt mit NH_3 + H_2O_2.
68fache Vergrößerung.



Fig. 5.
50,4 % Cu + 49,6 % Fe
Geätzt mit NH_3 + H_2O_2.
68fache Vergrößerung.



Fig. 6.
80 % Cu + 20 % Fe
Geätzt mit NH_3 + H_2O_2.
68fache Vergrößerung.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).





Fig. 1.
30% Cu + 70% Mn
Schnell gekühlt, geätzt mit H_2SO_4.
68fache Vergrößerung.

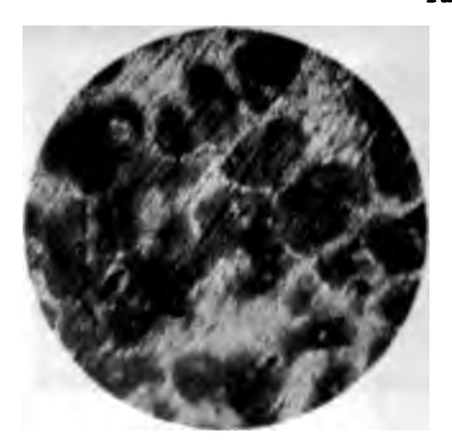


Fig. 2.
30% Cu + 70% Mn
Exponiert, geätzt mit H_2SO_4.
68fache Vergrößerung.



Fig. 3.
50% Cu + 50% Mn
Schnell gekühlt, geätzt mit H_2SO_4.
68fache Vergrößerung.



Fig. 4.
50% Cu + 50% Mn
Schnell gekühlt, geätzt mit HNO_3.
68fache Vergrößerung.

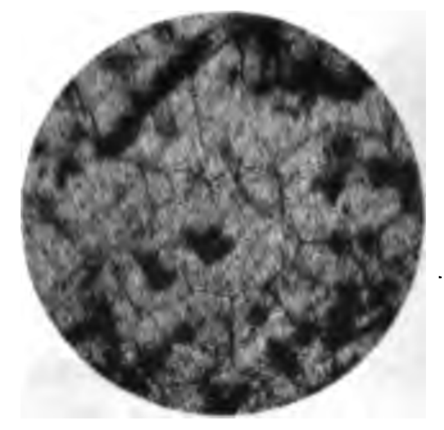


Fig. 5.
50% Cu + 50% Mn
Exponiert, geätzt mit HNO_3.
68fache Vergrößerung.

D.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Le

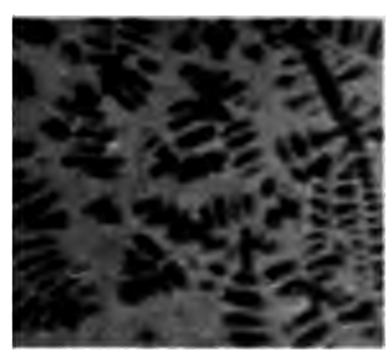


Fig. 1.
,2 At.-Proz. Mg + 86,8 At.-Proz. Cu
Geätzt mit H_2O_2 + NH_3.
68fache Vergrößerung.

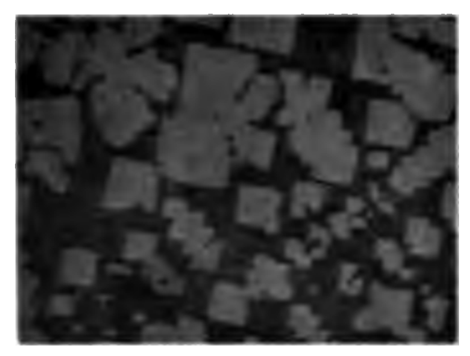


Fig. 2.
28,3 At.-Proz. Mg + 71,7 At.-Proz. Cu
Geätzt mit KCN.
68fache Vergrößerung.

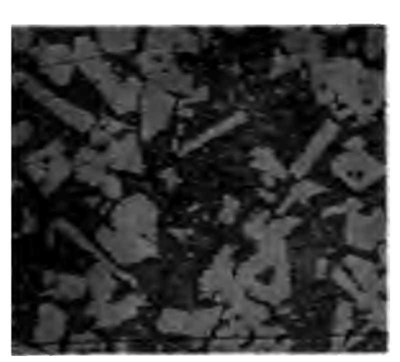


Fig. 3.
,7 At.-Proz. Mg + 45,3 At.-Proz. Cu
Geätzt mit HCl.
68fache Vergrößerung.



Fig. 4.
61,6 At.-Proz. Mg + 38,4 At.-Proz. Cu
Geätzt mit HCl.
68fache Vergrößerung.



Fig. 5.
,4 At.-Proz. Mg + 27,4 At.-Proz. Cu
Geätzt mit HCl.
68fache Vergrößerung.

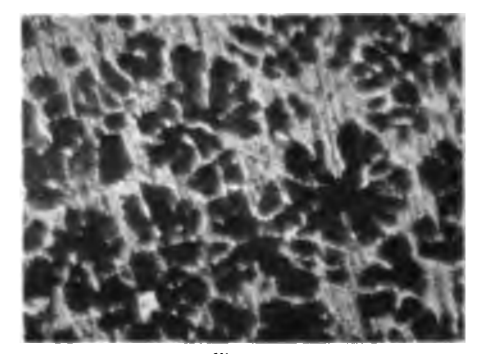


Fig 6.
92,0 At.-Proz. Mg + 8,0 At.-Proz. Cu
Geätzt mit HCl.
68fache Vergrößerung.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzi

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).



Fig. 1.
) Gew.-Proz. Ni + 90 Gew.-Proz. Sn
70fache Vergrößerung.
Untere Schicht.



Fig. 2.
10 Gew.-Proz. Ni + 90 Gew.-Proz. Sn
24fache Vergrößerung.
Obere Schicht.

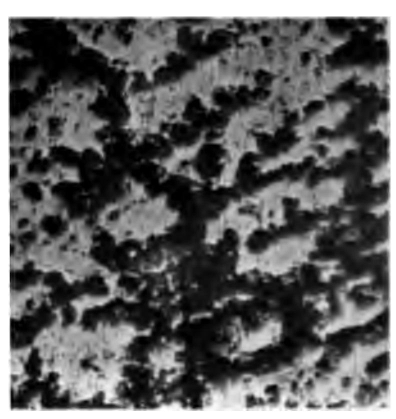


Fig. 3.
Gew.-Proz. Ni + 75 Gew.-Proz. Sn
70fache Vergrößerung.

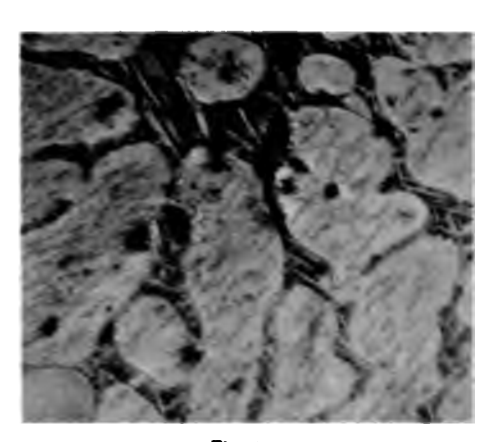


Fig. 4.
50 Gew.-Proz. Ni + 50 Gew.-Proz. Sn
180fache Vergrößerung.
Langsam gekühlt.

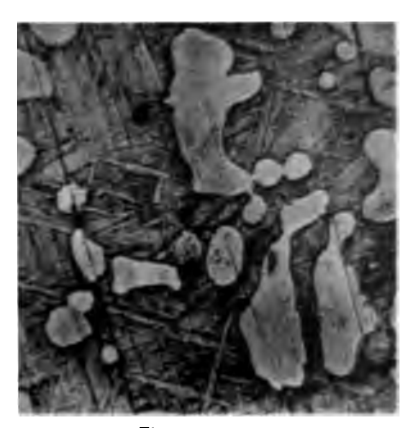


Fig. 5.
Gew.-Proz. Ni + 45 Gew.-Proz. Sn
180fache Vergrößerung.
Langsam gekühlt.



Fig. 6.
55 Gew.-Proz. Ni + 45 Gew.-Proz. Sn
180fache Vergrößerung.
Schnell gekühlt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig)

Graph. Institut Julius Klinkhardt

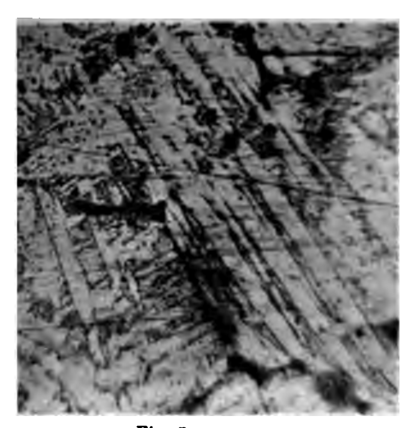


Fig. 7.
Gew.-Proz. Ni + 40 Gew.-Proz. Sn
180fache Vergrößerung.
Langsam gekühlt.



Fig. 8.
60 Gew.-Proz. Ni + 40 Gew.-Proz. Sn
180fache Vergrößerung.
Schnell gekühlt.

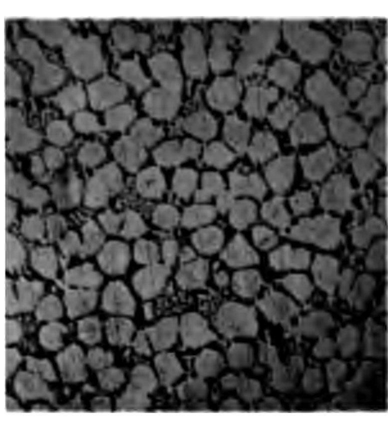


Fig. 9.
Gew.-Proz. Ni + 35 Gew.-Proz. Sn
70fache Vergrößerung.
Langsam gekühlt.



Fig. 10.
67 Gew.-Proz. Ni + 33 Gew.-Proz. Sn
180fache Vergrößerung.
Langsam gekühlt.



Fig. 11.
Gew.-Proz. Ni + 30 Gew.-Proz. Sn
180fache Vergrößerung.
Langsam gekühlt.

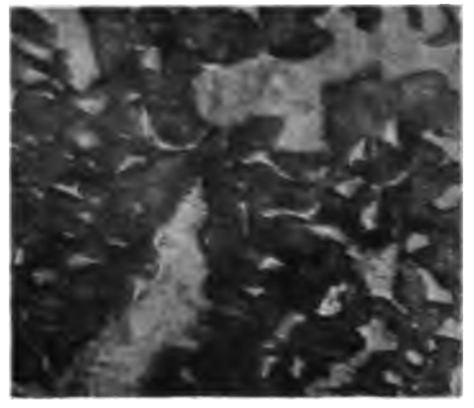


Fig. 12.
70 Gew.-Proz. Ni + 30 Gew.-Proz. Sn
180fache Vergrößerung.
Schnell gekühlt.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig)

Graph. Institut Julius Klinkhardt

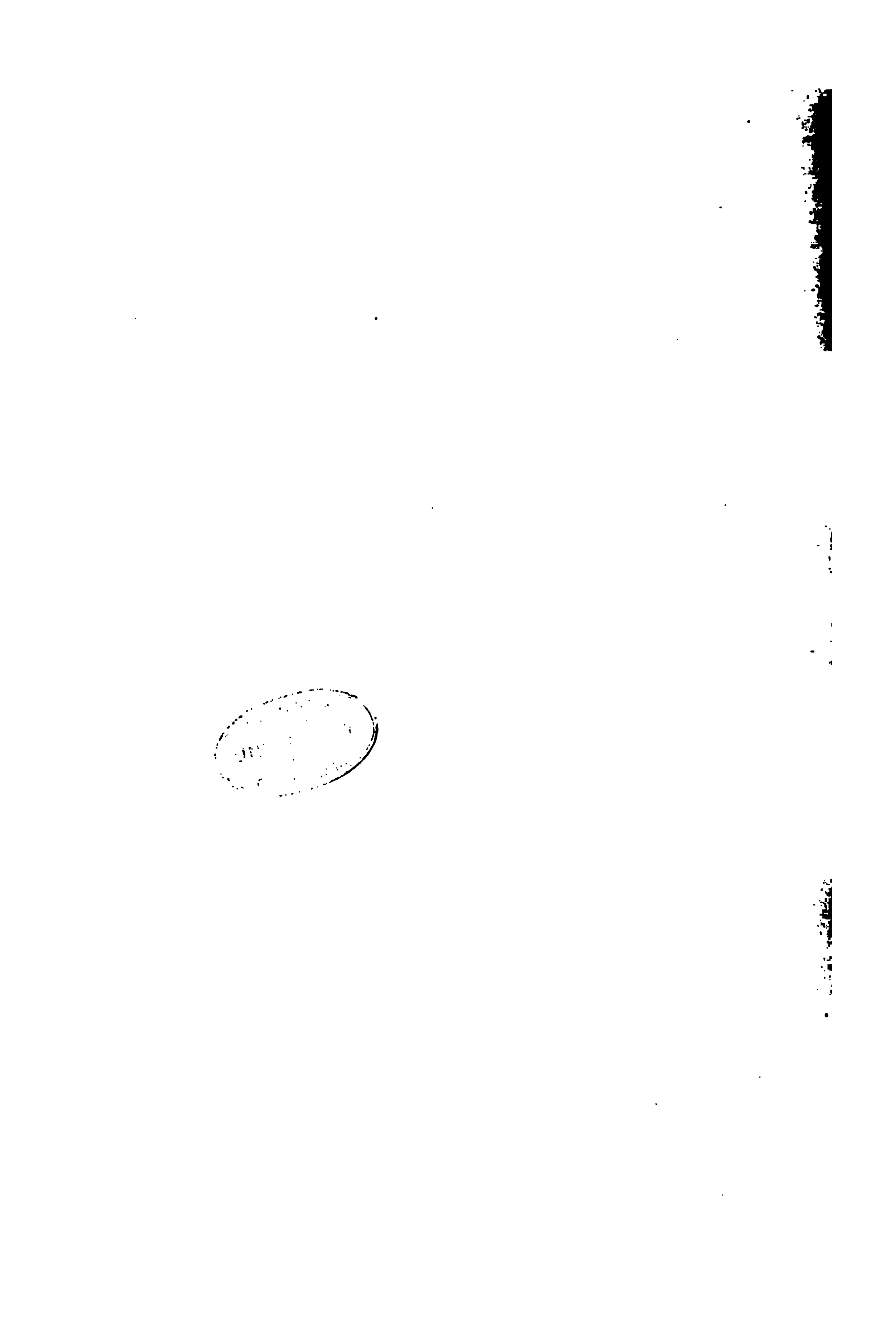




Fig. 1.
At.-Proz. Ni, 93,3 At.-Proz. Bi
68fache Vergrößerung.

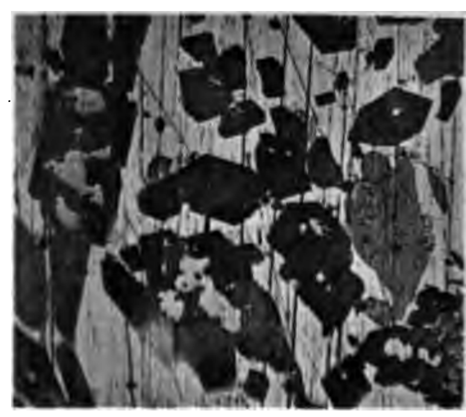


Fig. 2.
12,7 At.-Proz. Ni, 87,3 At.-Proz. Bi
180fache Vergrößerung.

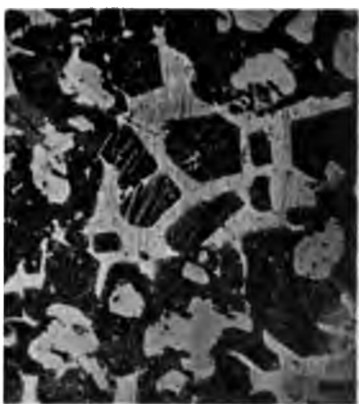


Fig. 3.
25 At.-Proz. Ni, 75 At.-Proz. Bi
180fache Vergrößerung.



Fig. 4.
25 At.-Proz. Ni, 75 At.-Proz. Bi
180fache Vergrößerung.
60 St. exponiert.



Fig. 5.
,2 At.-Proz. Ni, 49,8 At.-Proz. Bi
180fache Vergrößerung.



Fig. 6.
50,2 At.-Proz. Ni, 49,8 At.-Proz. Bi
180fache Vergrößerung.
60 St. exponiert.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig)

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig





Fig. 1.
80% Ni, 20% Cr
180fache Vergrößerung.

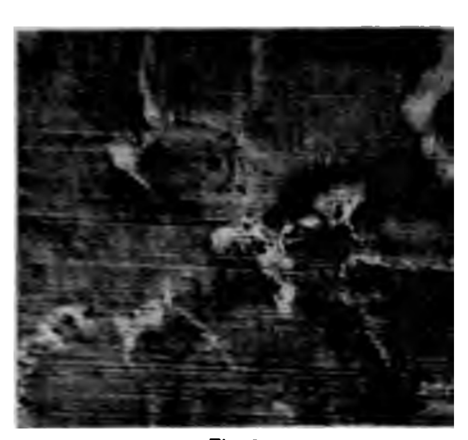


Fig. 2.
60% Ni, 30% Cr
180fache Vergrößerung.



Fig. 3.
42% Ni, 58% Cr
180fache Vergrößerung.

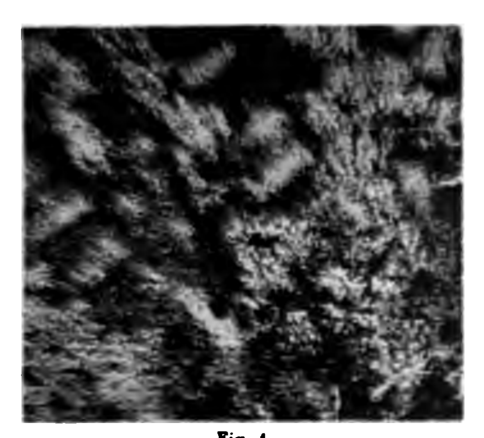


Fig. 4.
30% Ni, 70% Cr
180fache Vergrößerung.
Schnelle Abkühlungsgeschwindigkeit.

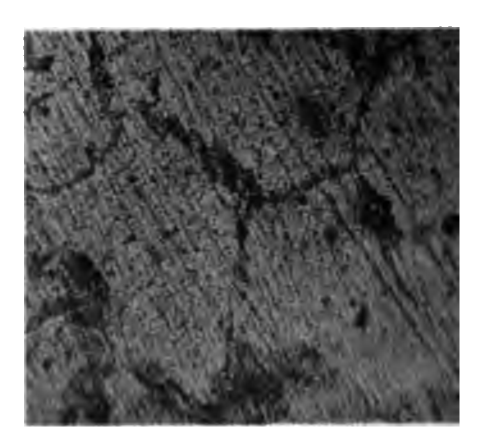


Fig. 5.
30% Ni, 70% Cr
180fache Vergrößerung.
Langsam abgekühlt.

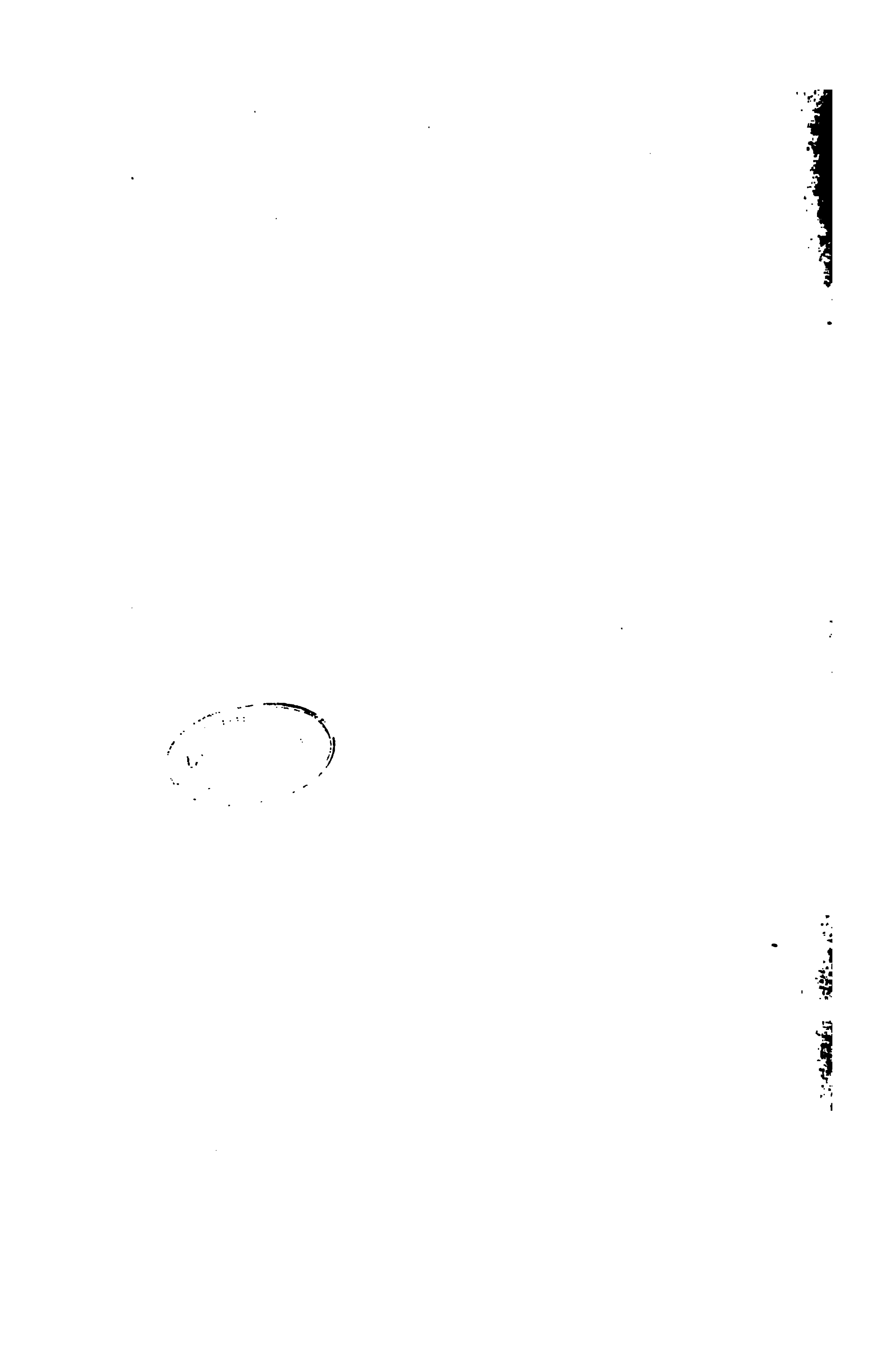




Fig. 1.
20% Ni, 80% Mg
180 fache Vergrößerung.



Fig. 2.
35% Ni, 65% Mg
180 fache Vergrößerung.



Fig 3.
55% Ni, 45% Mg
180 fache Vergrößerung.

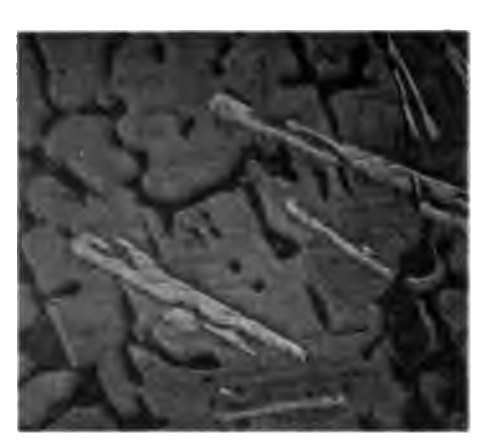


Fig. 4.
55% Ni, 45% Mg
70 fache Vergrößerung.



Fig. 5.
60% Ni, 40% Mg
180 fache Vergrößerung.



Fig. 6.
65% Ni, 35% Mg
180 fache Vergrößerung.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig).

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig



Fig. 7.
70 % Ni, 30 % Mg
180fache Vergrößerung.



Fig. 8.
83 % Ni, 17 % Mg
180fache Vergrößerung.



Fig. 9.
85 % Ni, 15 % Mg
180fache Vergrößerung.



Fig. 10.
90 % Ni, 10 % Mg
250fache Vergrößerung.

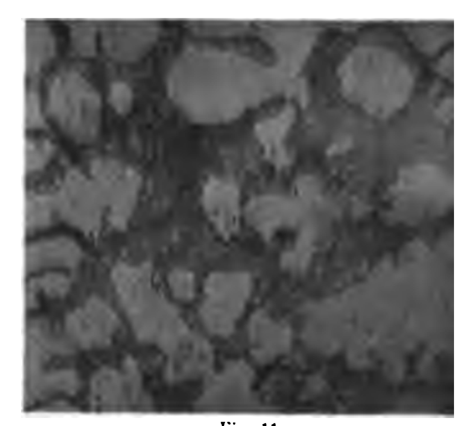


Fig. 11.
95 % Ni, 5 % Mg
180fache Vergrößerung.

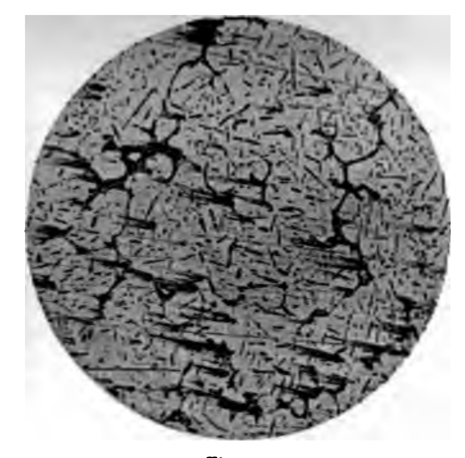


Fig. 1.
65 % Fe + 35 % Al
68fache Vergrößerung.
Geätzt mit verdünnter Salzsäure.

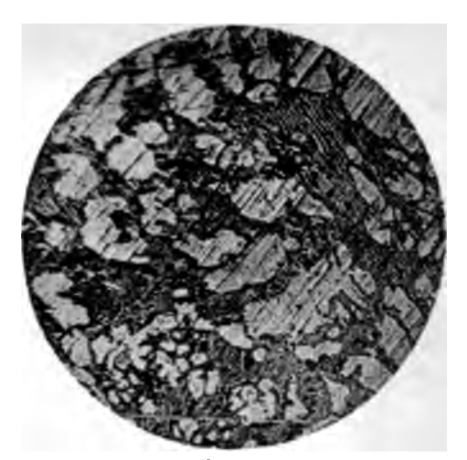


Fig. 2.
60 % Fe + 40 % Al
180fache Vergrößerung.
Geätzt mit verdünnter Salzsäure.

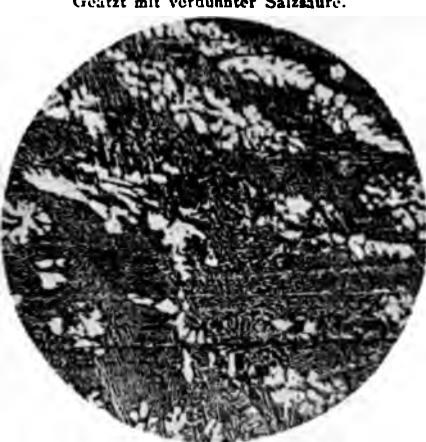


Fig. 3.
57,5 % Fe + 42,5 % Al
180fache Vergrößerung.
Geätzt mit verdünnter Salzsäure.



Fig. 4.
55 % Fe + 45 % Al
180fache Vergrößerung.
Geätzt mit verdünnter Salzsäure.



Fig. 5.
50 % Fe + 50 % Al
68fache Vergrößerung.
Geätzt mit verdünnter Salzsäure.

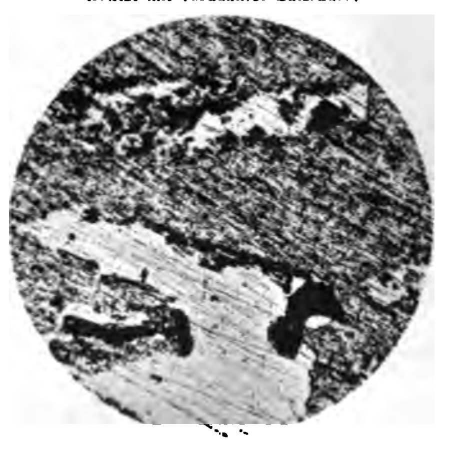


Fig. 6.
30 % Fe + 70 % Al
24fache Vergrößerung.
Geätzt mit verdünnter Salzsäure.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).
Graph. Institut Julius Klinkhardt





Fig. 1.
81,25% Ni + 18,75% Al.
Nach 1 Stunde bei 1250° abgeschreckt.
68fache Vergrößerung. Geätzt mit $FeCl_3$.



Fig. 2.
85% Ni + 15% Al.
Bei gewöhnlichen Bedingungen abgekühlt.
68fache Vergrößerung. Geätzt mit $FeCl_3$.

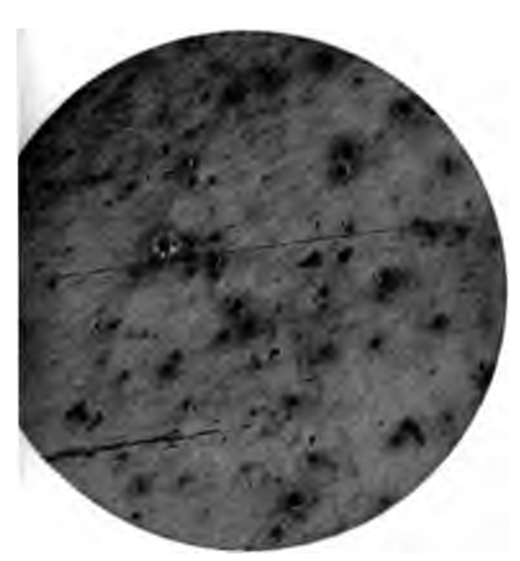


Fig. 3.
85% Ni + 15% Al.
Nach 16 Stunden bei 1050° langsam abgekühlt.
68fache Vergrößerung. Geätzt mit $FeCl_3$.



Fig. 4.
25% Ni + 75% Al.
Bei gewöhnlichen Bedingungen abgekühlt.
24fache Vergrößerung. Geätzt mit $FeCl_3$.

iwyer.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).



Fig. 1.
89 % Cu + 11 % Al. 68fache Vergrößerung.
Geätzt mit konz. HNO_3.



Fig. 2.
91,4 % Cu + 8,6 % Al. 68fache Vergrößerung.
Geätzt mit konz. HNO_3.



Fig. 3.
87,6 % Cu + 12,4 % Al. 68fache Vergrößerung.
Geätzt mit konz. HNO_3.

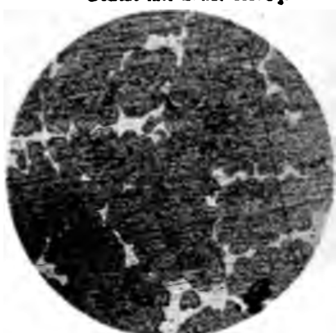


Fig. 4.
70 % Cu + 30 % Al. 68fache Vergröß. Geätzt mit konz. HNO_3. Nach 8 Stund. bei 600° langs. abgekühlt.

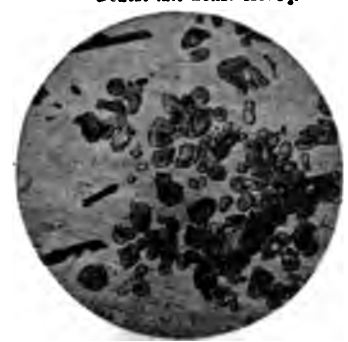


Fig. 5.
57 % Cu + 43 % Al. 68fache Vergrößerung.
Geätzt mit konz. HNO_3.

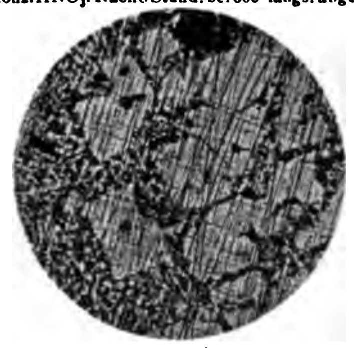


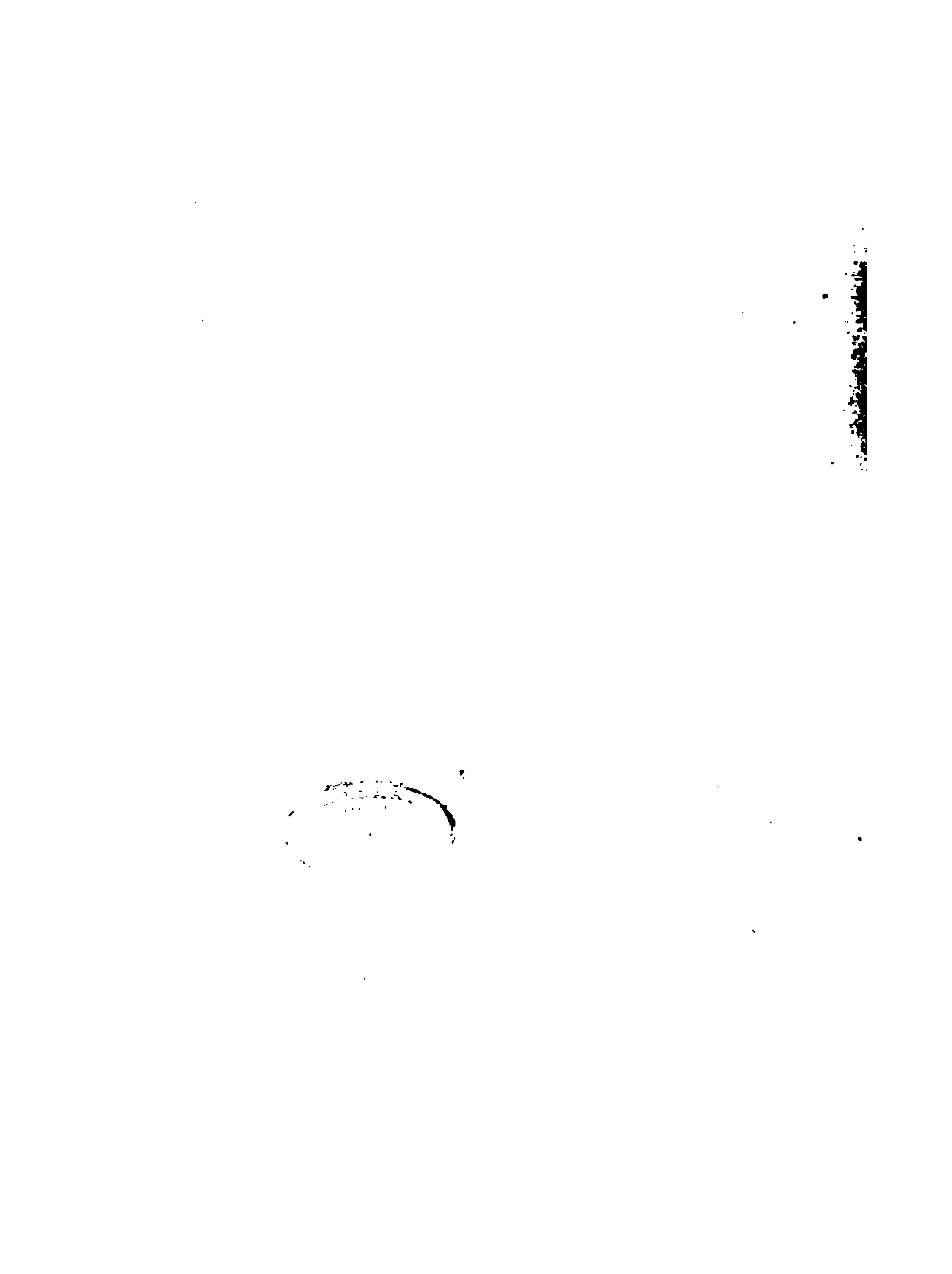
Fig. 6.
42 % Cu + 58 % Al. 68fache Vergrößerung.
Geätzt mit konz. HNO_3.



Fig. 7.
32,5 % Cu + 67,5 % Al. 68fache Vergrößerung.
Geätzt mit *konz. NaOH.*



Fig. 8.
10 % Cu + 90 % Al. 68fache Vergrößerung.
Geätzt mit konz. NaOH.



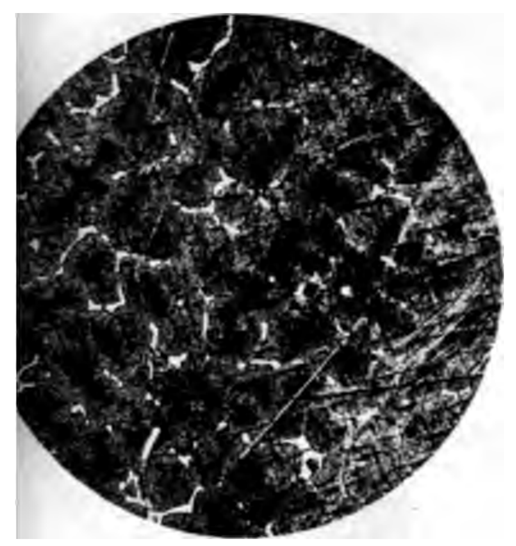


Fig. 1.
91 % Co + 9 % Al. Bei gewöhnlichen Bedingungen abgekühlt. 68fache Vergrößerung. Geätzt m. Fe Cl_3.



Fig. 2.
87,5 % Co + 12,5 % Al. 68fache Vergrößerung. Geätzt mit Fe Cl_3.



Fig. 3.
85 % Co + 15 % Al. 68fache Vergrößerung. Geätzt mit Fe Cl_3.



Fig. 4.
15 % Co + 85 % Al. Nach 20 Stunden bei 500°. Nicht geätzt. 21fache Vergrößerung.

Gwyer.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipz

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig).

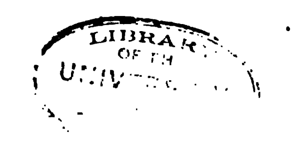

LIBRAR
OF TH
UNIV



Fig. 1.
'roz. 180fache Vergrößerung.

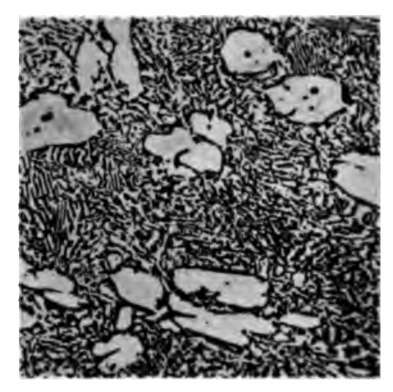


Fig. 2.
10,4 At.-Proz. 90fache Vergrößerung.



Fig. 3.
Proz. 50fache Vergrößerung.

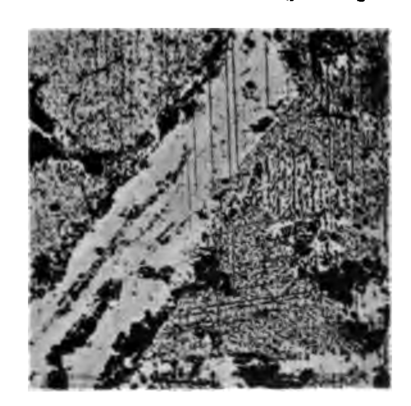


Fig. 4.
38,3 At.-Proz. 90fache Vergrößerung.

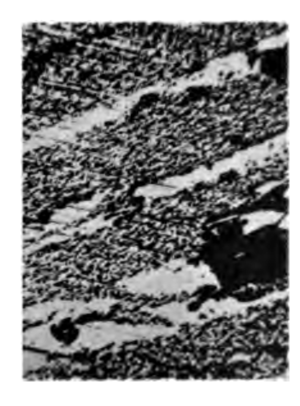


Fig. 5.
'roz. 180fache Vergrößerung.

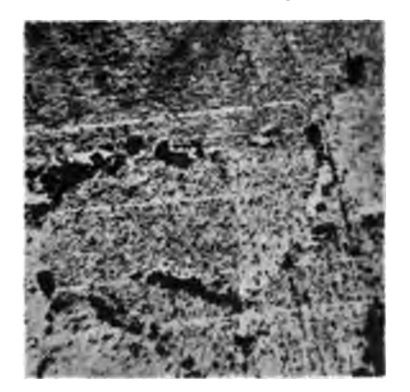
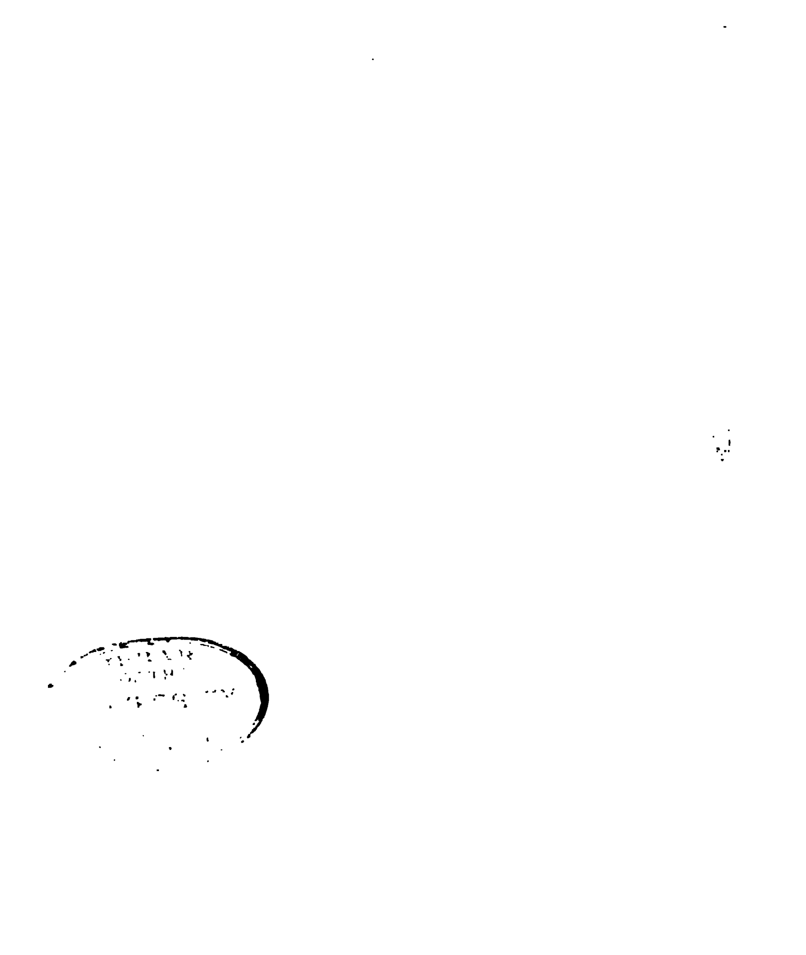


Fig. 6.
47 At.-Proz. 180fache Vergrößerung.

mow.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).



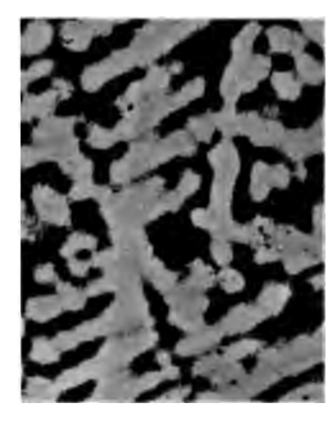


Fig. 1.
-Proz. Cu. 100fache Vergrößerung.

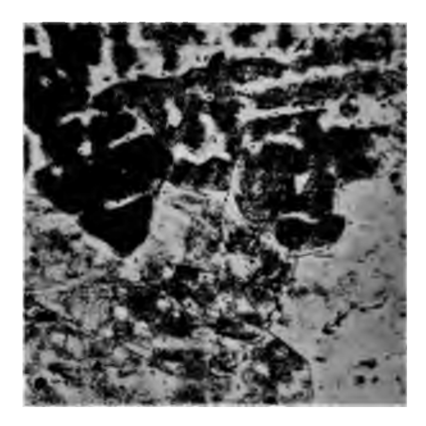


Fig. 2.
87,5 At.-Proz. Cu. 100fache Vergrößerung.

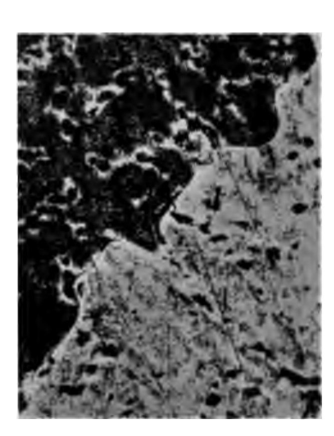


Fig. 3.
Proz. Cu. 100fache Vergrößerung.

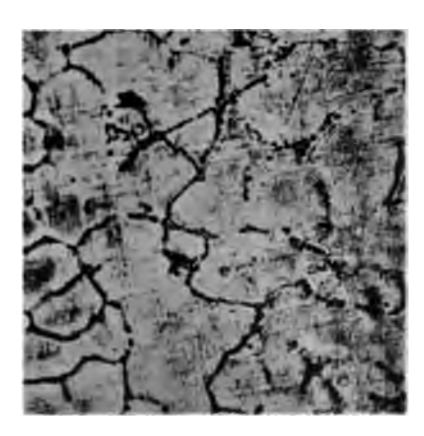


Fig. 4.
68,8 At.-Proz. Cu. 100fache Vergrößerung.

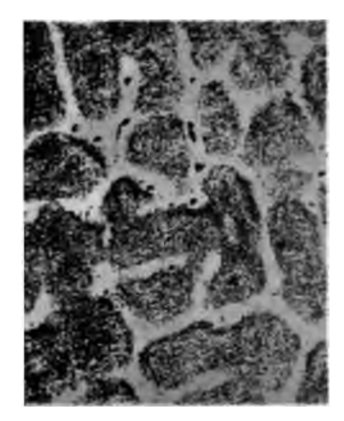


Fig. 5.
-Proz. Cu. 100fache Vergrößerung.

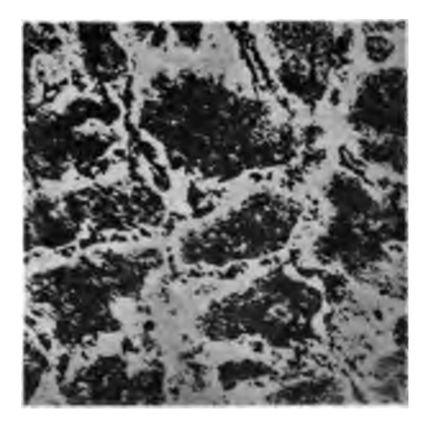


Fig. 6.
12,25 At.-Proz. Cu. 100fache Vergrößerung.

›w u. Bykowskow

Graph. Institut Julius Klinkhardt

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).


UNIVE
ITY

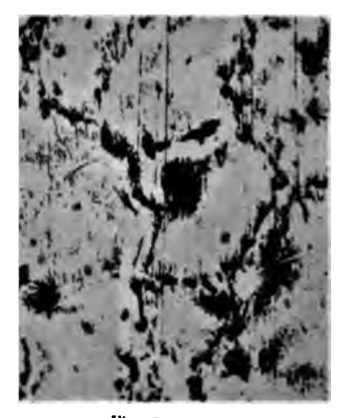


Fig. 7.
?roz. Cu. 100fache Vergrößerung.

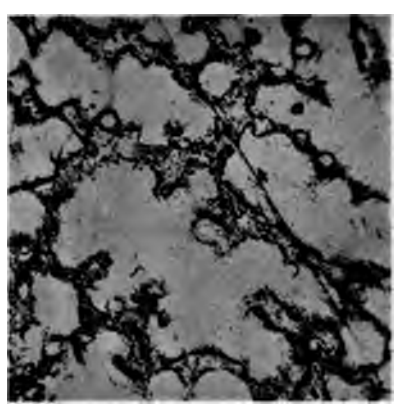


Fig. 8.
79,5 At.-Proz. Ni.

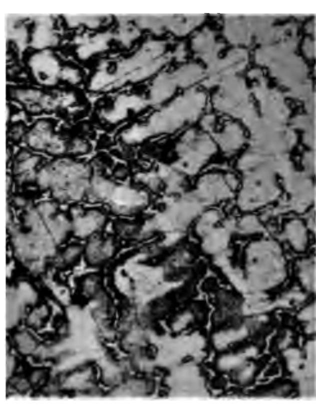


Fig. 9.
..-Proz. Ni. 100fache Vergrößerung.

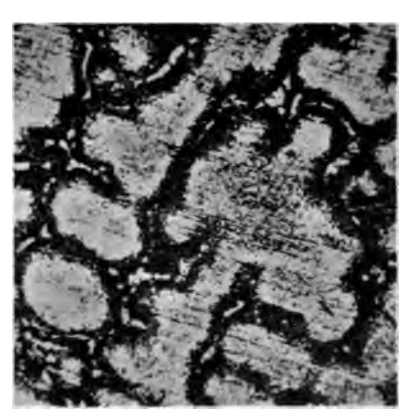


Fig. 10.
60,0 At.-Proz. Ni. 100fache Vergrößerung.

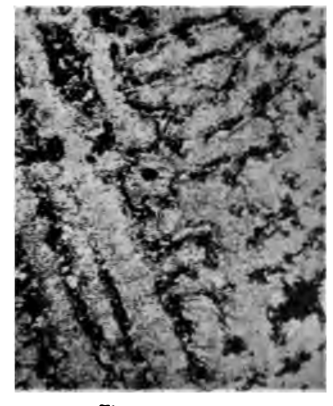


Fig. 11.
.-Proz. Ni. 100fache Vergrößerung.

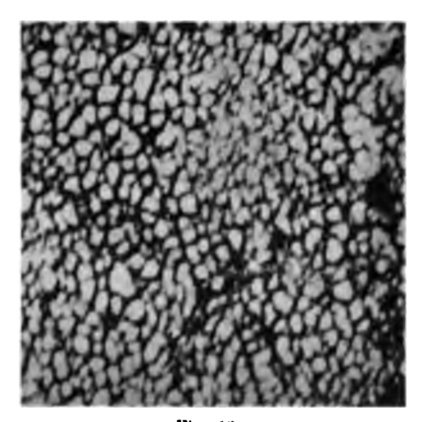


Fig. 12.
42,85 At.-Proz. Ni. 550fache Vergrößerung.

ow u. Rykowskow.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Lpz.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).



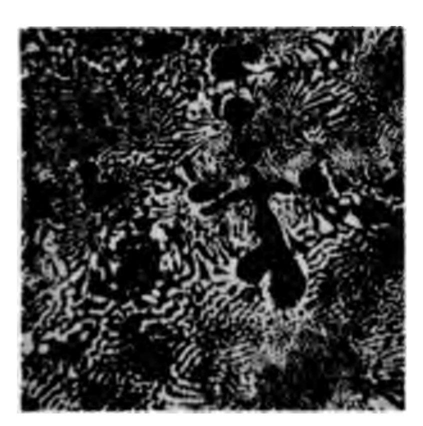


Fig. 1.
29 Molekular-Proz. K_2CrO_4.
150 fache Vergrößerung.

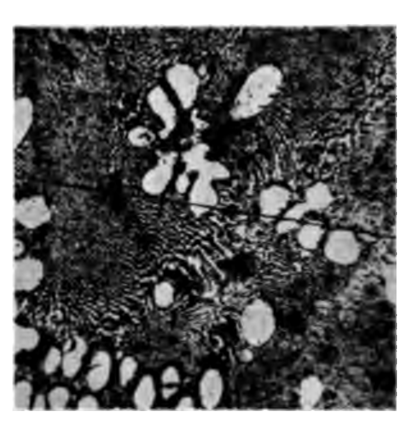


Fig. 2.
38 Molekular-Proz. K_2CrO_4.
150 fache Vergrößerung.

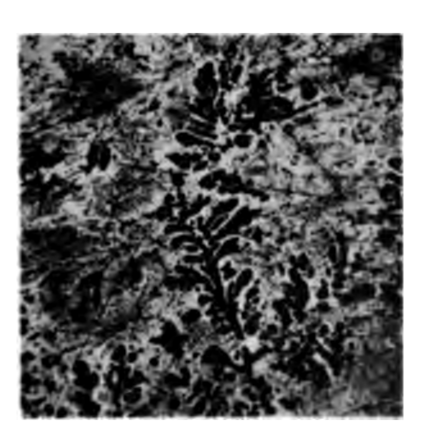


Fig. 3.
50 Molekular-Proz. $K_2Cr_2O_7$.
150 fache Vergrößerung.

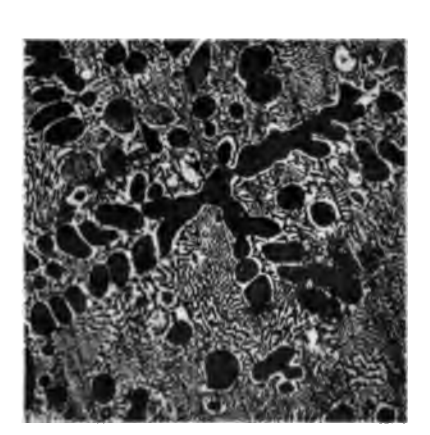


Fig. 4.
65 Molekular-Proz. AgCl.
95 fache Vergrößerung.

'emczużny.

Graph. Institut Julius Klinkhardt

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).



Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

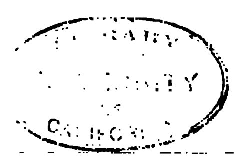
Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Zürich.





Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

…ben am 6. Mai 1908. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften …chiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 5.—.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt.)

Dieses Heft ist ausgegeben am 6. Mai 1908.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 22. April 1908).

E. Jordis, Beiträge zur Kenntnis der Silikate VIII. (20. März 1908.)

A. Benrath, Über den Einfluß der Temperatur auf die Komplexbildung in Lösung (21. März 1908.)

Graham Edgar, Die Bestimmung von vanadiger und molybdäniger Säure bei Gegenwart beider. (22. März 1908.)

H. D. Newton, Die Bestimmung von Eisen durch Kaliumpermanganat nach Reduktion mit Titansulfat. (22. März 1908.)

F. A. Gooch u. Ernst A. Eddy, Trennung von Magnesium von den Alkalien durch alkoholisches Ammoncarbonat. (22. März 1908.)

W. von Lepkowski, Met. Mitt. XLIV. Über den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Zusammensetzung gesättigter Mischkrystalle. (26. März 1908.)

F. Wirth, Umwandlungskonzentrationen. (27. März 1908.)

W. Herz und F. Kuhn, Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen. (29. März 1908.)

R. F. Weinland u. Th. Schumann, Über Sulfatochromchlorid. (31. März 1908.)

T. E. Thorpe, Über das Atomgewicht von Radium. (31. März 1908.)

Georg Mc Ph. Smith, Über die relative Beständigkeit bzw. die Konstitution der verdünnten Amalgame der Alkali- bzw. der Erdalkalimetalle. (3. April 1908.

A. S. Ginsberg, Isomorphismus der Calcium- u. Manganbisilikate. (4. April 1908.)

H. W. Woudstra, Über die Genauigkeit kolorimetrischer Bleibestimmungen. (4. April 1908.)

Zeitschrift
für
Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, B. Brauner-Prag, H. Le Chatelier-Paris, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, F. Haber-Karlsruhe, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, K. Kraut-Hannover, F. W. Küster-Charlottenburg, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, L. Mond-London, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Zürich.

Achtundfünfzigster Band.

Mit 34 Figuren im Text und 3 Tafeln.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1908.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 6. Mai 1908.

Heft 2.

Ausgegeben am 25. Mai 1908.

Antimonide des Eisens und des Cadmiums.

Von

N. S. Kurnakow und N. S. Konstantinow.[1]

Mit 6 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Bestimmte Verbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons und Wismuts mit verschiedenen Metallen zeigen eine unzweifelhafte Analogie mit den Typen der entsprechenden Wasserstoffderivate. Dieses Verhalten tritt mit besonderer Deutlichkeit bei den Metalliden (Antimoniden oder Stibiden) hervor, die in der letzten Zeit eingehend untersucht worden sind.

Bei den Antimoniden der elektropositiven Metalle der I., II. und III. Gruppe des periodischen Systems sehen wir das Auftreten von zwei Wasserstofftypen SbH_3 und SbH_2 (oder Sb_2H_4). Durch Substitution des Wasserstoffes in SbH_3 durch ein-, zwei- oder dreiatomige Metalle sind folgende Verbindungen gebildet:

$SbLi_3$ (Lebeau)	Sb_2Mg_3 (Grube)
$SbNa_3$ (Mathewson)	Sb_2Zn_3 (Cooke, Mönkemeyer, Żemczużny)
SbK_3 (Loewig)	Sb_2Cd_3 (Kurnakow und Konstantinow, Treitschke)
$SbCu_3$ (Stead, Baikow)	SbAl (Wright, Gautier).

Als Derivate des bis jetzt noch unbekannten Antimonwasserstoffes SbH_2 (oder Sb_2H_4), welcher zum Typus des Hydrazins N_2H_4 oder des flüssigen Phosphorwasserstoffes P_2H_4 gehört, erweisen sich die Verbindungen:

$SbCu_2$ (Stead, Baikow)
SbZn (Cooke, Mönkemeyer, Żemczużny)
SbCd (Kurnakow und Konstantinow, Treitschke).

[1] Aus den *Ber. d. St. Petersburger Polytechnischen Institutes* 8 (1907), 139 ins Deutsche übertragen von J. Pinsker-Berlin.

Allein mit diesen zwei Typen sind die Repräsentanten der Antimonklasse noch lange nicht erschöpft. Bei den Verbindungen des Antimons mit den Schwermetallen der VII. und VIII. Gruppe des periodischen Systems — Mn, Fe, Co, Ni, Pt — treten neue Typen Sb_2M^{II}, SbM^{II}_3 und $Sb_2M^{II}_3$ hervor, die aufserordentliche Stabilität besitzen und in der Natur in Form von verschiedenen Mineralien verbreitet sind.

Die Antimonide der allgemeinen Formel Sb_2M^{II} stellen die Derivaten der niedrigsten Wasserstoffverbindung SbH oder Sb_2H_2 dar, und die Körper $Sb_2M^{II}_5$ und SbM^{II}_3 sind dadurch bemerkenswert, dafs ihr Gehalt an Metall M^{II} den für die Derivate der höchsten Wasserstoffverbindung des Antimons SbH_3 theoretisch erforderlichen übersteigt.

In der vorliegenden Abhandlung werden die von uns bei der Untersuchung der Legierungen des Antimons mit Eisen und Cadmium erhaltenen Resultate wiedergegeben.

1. Legierungen von Antimon mit Eisen.[1]

Über die chemische Natur der genannten Legierungen liegen in der Literatur nur wenige Angaben vor. Bergmann, Reaumur, Gehlen und Bertier zeigten, dafs Eisen und Antimon sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen. Nach den Beobachtungen von Christoffle[2] sind die den Atomverhältnissen Sb : Fe = 1 : 1 — 1.5 entsprechenden Legierungen so spröde, dafs sie sich zwischen den Fingern zu Pulver zerreiben lassen.

P. Weiss[3] untersuchte die magnetischen Eigenschaften, wobei es sich zeigte, dafs eine Legierung mit 38.6 Gewichtsprozenten Fe ihren remanenten Magnetismus vollständig verliert und zum Unterschiede von den meisten anderen schwachmagnetischen oder diamagnetischen Körpern nicht proportional der Intensität des Magnetfeldes magnetisiert wird.

Diese Legierung kommt dem von uns gefundenen dystektischen Punkte bei 40.17 Gewichtsprozenten Fe, der die bestimmte Verbindung Fe_3Sb_2 charakterisiert, sehr nahe.

[1] Mitgeteilt der chem. Abteilung der russ. phys.-chem. Gesell. in der Sitzung vom 2. März 1906.

[2] P. Christoffle, Recherches sur les combinaisons de l'antimoine avec les différents métaux. Thèse, Göttingen (1863), p. 20.

[3] P. Weiss, Thèse de doctorat des sciences, Paris 1896. — Guillet, Etude industrielle des alliages metalliques, p. 448.

Zur Gewinnung von Legierungen mit einem Fe-Gehalt bis zu 20 Gewichtsprozenten gingen wir von einem besonders dargestellten und analysierten eisenreichen (65 $^0/_0$ Fe und 35 $^0/_0$ Sb) Präparate aus, das zu einer bestimmten Menge Antimon hinzugefügt wurde.

Diese Legierung von 65 $^0/_0$ Fe wurde nach dem Verfahren von Goldschmidt durch Eintragen von Antimonstücken in das geschmolzene Eisen erhalten, nachdem die Reaktion zwischen Eisenoxyd mit Aluminium bereits stattgefunden hatte.

Die Schmelzoperation wurde zum Teil in Fletcherschen Gasöfen ausgeführt, in den meisten Fällen dienten aber zu diesem Zwecke Kryptolöfen. Die letzten geben leicht hohe Temperaturen und gestatten die Abkühlungsgeschwindigkeit zu regulieren.

Bei den thermometrischen Bestimmungen wurden die einzelnen Substanzen so abgewogen, dafs ein Regulus von 50—60 g entstand. Zum Schutze der Schmelzen vor Oxydation wurde bei Legierungen von 0—50 Gewichtsprozenten Fe Kohlenpulver zugefügt; die unmittelbare Wägung der Reguli nach dem Versuche ergab sehr geringe Gewichtsänderungen. Die Aufzeichnung der Abkühlungskurven geschah automatisch mit Hilfe des Registrierpyrometers.[1] Nach der Einschaltung eines Ergänzungswiderstandes (200 Ohm) in die Kette des Thermoelementes von Le Chatelier entsprach 1 mm der Verschiebung des Lichtpunktes auf dem Bromsilberpapier 2.6°.

Die Resultate der pyrometrischen Beobachtungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

(S. Tabelle 1, S. 4.)

Die graphische Darstellung der Resultate der Tabelle 1 gibt das Schmelzdiagramm *ABCDEF* (Fig. 1), das aus vier einzelnen Zweigen *AB*, *BC*, *CDE*, *EF* besteht, welche auf die Existenz einer gleichen Anzahl von festen Phasen hinweist. Die Bedingungen der Ausscheidung der letzten sind durch folgende ausgezeichnete Punkte charakterisiert:

	Gewichtsprozente Fe	Gewichtsprozente Sb	Temp. in °
Eutektischer Punkt *B*	1.5	98 5	628
Umwandlungspunkt *C*	7.0	93.0	732
Dystektischer Punkt *D*	41.17	58.83	1014
Eutektischer Punkt *E*	49.50	50.50	1002

[1] N. Kurnakow, *Journ. russ. chem. Ges.* **36** (1904), 341; *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 184.

Tabelle 1.

Legierungen von Antimon mit Eisen.

Atom-%		Gewichts-%		Temperaturen in °			Bemerkungen
Sb	Fe	Sb	Fe	Beginn d. Krystallisation	Umwandlungspunkt	Eutektikum	
100.0	—	100.0	—	632	—	—	
97.9	2.1	99.0	1.0	630	—	628	
96.8	3.2	98.5	1.5	628	—	628	Eutekt. Punkt
92.8	7.2	96.5	3.5	688	—	628	
86.1	13.9	93.0	7.0	732	—	628	Umwandlungspunkt *C*
88.3	11.7	94.2	5.8	716	—	628	
82.7	17.3	91.0	9.0	785	728	628	
79	21	89.0	11.0	813	728	629	
74.5	25.5	86.0	14.0	850	730	629	
68.9	31.1	83.0	17.0	885	730	628	
62.4	37.6	78.0	22.0	954	728	628	
58.3	41.7	75.0	25 0	972	726	628	
54.5	45.5	72.0	28.0	986	721	628	
51.5	48.5	69.5	30.5	990	719	—	
48.6	51.4	67.0	33.0	993	716	—	
45.3	54.7	64.0	36.0	1000	717	—	
43.2	56.8	62.0	38.0	1010	718	—	
39.4	60.6	58.3	41.7	1014	—	—	Dystektikum
38.2	61.8	57.0	43.0	1012	—	—	
36.3	63.7	55.0	45.0	1012	—	—	
35.4	64.6	54.0	46.0	—	—	1002	
34.4	65.6	53.0	47	—	—	—	
32.2	67.8	50.5	49.5	1002	—	1002	Eutektikum
26.8	73.2	44.0	56.0	1132	—	1002	
24.1	75.9	40.0	60.0	1182	—	1002	
20.7	79.3	36.0	64.0	1242	—	1002	
17.3	82.7	31.0	69.0	1282	—	1002	
9.0	81.0	17.7	82.3	1400	—	1005	
4.5	95.5	9.4	90.6	1470	—	1005	
2.4	97.6	5.0	95.0	1504	—	—	
—	100.0	—	100.0	1544	—	—	

Der Zweig *FE* entspricht der Krystallisation des Eisens. Die Ausscheidungen des genannten Metalles in Form dunkler Dendriten zeigten sich beim Ätzen der Schliffe mit verdünnter Salpetersäure,

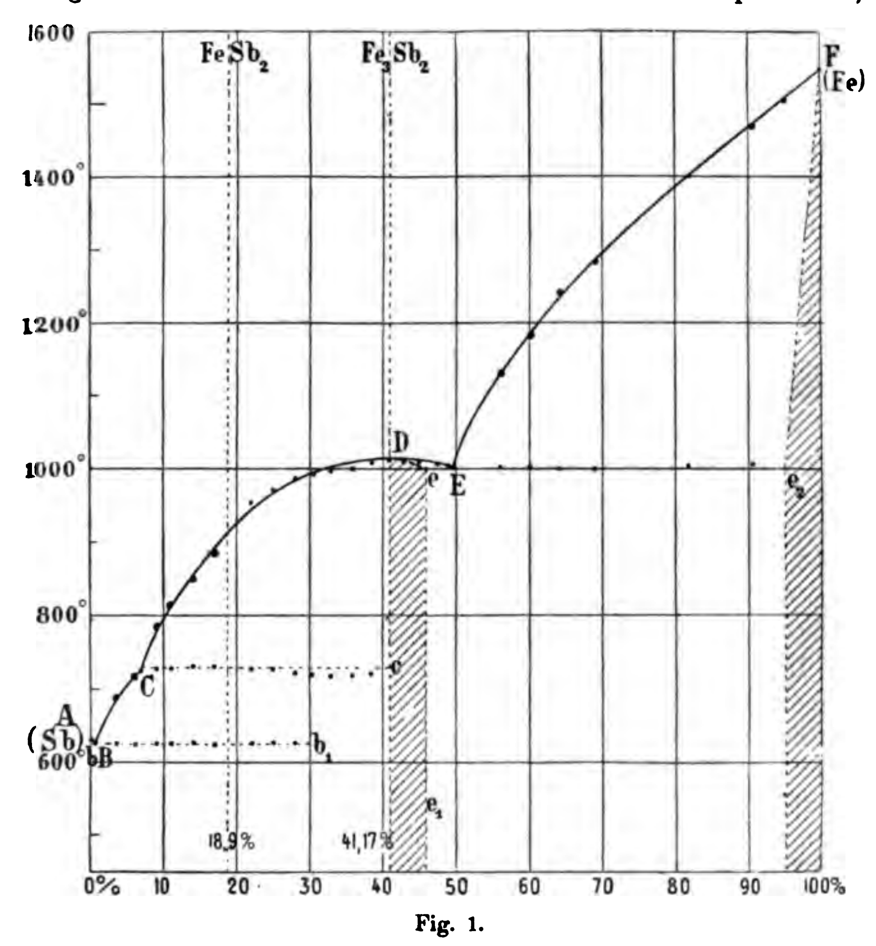


Fig. 1.

Legierungen von Eisen mit Antimon.

wie dies auf dem Mikrogramm 1, Tafel I (bei 120facher Vergröſserung), ersichtlich ist. Mit steigendem Eisengehalt nimmt die Menge des zweiten Strukturelementes — der hellen eutektischen Masse — allmählich ab. Entsprechende eutektische Haltepunkte auf den Abkühlungskurven lassen sich auch bei Legierungen mit 5 Gewichtsprozenten Sb verfolgen. Dies weist darauf hin, dafs die Konzentration der festen Lösungen des Antimons in [illegible] wichts[illegible] Sb

nicht übersteigt. Die Existenz fester Lösungen wird auch durch die homogene Struktur der Schliffe im Intervalle 0—5 Gewichtsprozente Sb bestätigt.

Der Zweig *CDE* ist durch das Temperaturmaximum *D* bei 1014° und 60 Atomprozenten Fe (41.17 Gewichtsprozente Fe) charakterisiert. Aus der Tatsache, dafs das Atomverhältnis Sb : Fe im Punkte *D* gleich 2 : 3 ist, folgt, dafs sich in diesem Gebiete das Antimonid Sb_2Fe_3 ausscheidet, das als Derivat des Antimonwasserstoffes SbH_3 erscheint. Die Temperaturerniedrigung auf dem Zweige *DE* (41.17—49.5 Gewichtsprozent Fe) ist sehr gering und beträgt im ganzen 12°. Das Fehlen eutektischer Punkte bei 1002° auf den Abkühlungskurven und die homogene Struktur der Schliffe sprechen dafür, dafs in den Konzentrationsgrenzen 41.17—46.00 Gewichtsprozente Fe, die Verbindung Fe_3Sb_2 feste Lösungen mit überschüssigem Eisen bildet.

Zur Charakteristik der Mikrostruktur in diesem Gebiete mögen Figg. 2 und 3, Tafel I, dienen. Auf der letzten ist das Photogramm eines Präparates mit 41.2 Gewichtsprozenten Fe abgebildet, das seiner Zusammensetzung nach dem dystektischen Punkte *D* entspricht. Nach dem Ätzen mit schwacher Salpetersäure sind auf demselben homogene Körner des Antimonides Fe_3Sb_2 ohne Beimengungen von Zwischensubstanz sichtbar. Eine derartige Struktur ist Legierungen mit einem Gehalt von 41.17—46.0 Gewichtsprozenten Fe eigen. Die Gegenwart des Eutektikums läfst sich nur bei Schliffen beobachten, die mehr als 46.0 Gewichtsprozente Fe enthalten. Um die sehr feine, schicht- und punktartige eutektische Masse sichtbar zu machen, ist eine stärkere Vergröfserung (300 bis 400fach; siehe Fig. 2, Tafel I) erforderlich.

Bei der Erstarrung der dem Gebiete *CD* angehörenden Legierungen (7.0—41.17 Gewichtsprozente Fe) läfst sich ein zweiter Haltepunkt bei 732° beobachten, der dem Umwandlungspunkte *C* (7.0 Gewichtsprozente Fe) entspricht.

Bei Temperaturen unterhalb 732° scheidet sich aus der geschmolzenen Masse ein neuer, antimonreicherer Körper aus, dem die Zusammensetzung $FeSb_2$-Eisendiantimonid zukommt. Demselben gehört der Zweig *CB* des Diagrammes an, der zwischen dem Umwandlungspunkte *C* und dem Antimoneutektikum *B* liegt. Wie die Abkühlungskurven zeigen, erfolgt im eutektischen Punkte *B* die vollkommene Erstarrung sämtlicher 0—28 Gewichtsprozenten Fe enthaltenden Legierungen (Linie bBb_1).

Der der Krystallisation des freien Antimons entsprechende Zweig AB ist von sehr geringer Ausdehnung (von 0—1.5 Gewichtsprozenten Fe).

Die Verbindung $FeSb_2$ läfst sich nicht ohne Zersetzung schmelzen; im Umwandlungspunkte C (bei 732°) liegt das Gleichgewichtssystem:

$$3\,FeSb_2 \rightleftarrows Fe_3Sb_2 + 4\,Sb$$

vor.

Bei Erniedrigung der Temperatur unterhalb 732° schreitet diese Reaktion unter Bildung von $FeSb_2$ fort, aber zu ihrer vollständigen Beendigung ist eine sehr lange Zeit erforderlich. Bei den üblichen Abkühlungsbedingungen erreicht der genannte Prozefs auch nach der vollständigen Erstarrung der Legierung sein Ende nicht.

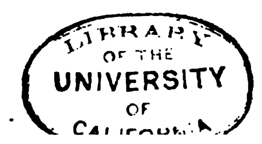
Bei den Antimoniden der Metalle der VIII. Gruppe — Eisen, Nickel, Kobalt — beobachten wir im allgemeinen eine gewisse Trägheit in den chemischen Wechselwirkungen und eine Neigung für das Auftreten instabiler Zustände. Die Untersuchungen der Antimonverbindungen der elektropositiveren Metalle der II. Gruppe, wie z. B. des Zinks[1] und Cadmiums (s. unten) zeigen, dafs auch diesen instabile Gleichgewichte eigen sind, allein nach vollständiger Erstarrung findet bei weiterer Temperaturerniedrigung eine Reaktion unter Wärmeentwickelung statt, welche das System in seinen stabilen Zustand zurückzuführen bestrebt ist. Auf den Abkühlungskurven macht sich dieser Prozefs durch grofse Temperatursprünge merkbar, die bei den Zink-Antimonlegierungen bis 80° erreichen.

Bei den Antimoniden des Eisens und des Nickels bleiben die festen Körper, die im flüssigen Zustande nicht zur Reaktion gelangten, in demselben Zustande auch bei weiterer Temperaturerniedrigung, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit erheblich ist.

Diese Erscheinungen bieten grofse Schwierigkeiten bei den thermischen und mikroskopischen Untersuchungen der Legierungen.

So werden beispielsweise bei einer der Formel des Diantimonides $FeSb_2$ (18.9 Gewichtsprozente Fe, 33.33 Atomprozente Fe entsprechenden Legierung bei gewöhnlichen Abkühlungsgeschwindigkeiten (1—2 Stunden im Intervalle 1000—300°) Schliffe erhalten, welche die Gegenwart dreier Strukturelemente aufweisen, wie dies auf Mikrogramm 4, Tafel I, deutlich zu sehen ist. Die durch die

[1] S. Żemczużny, *Journ. russ. chem. Ges.* 38 (1906), 17; *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 484.



Salpetersäure dunkel gefärbte Fe_3Sb_2-Dendriten stellen primäre Abscheidungen bei der Erstarrung der flüssigen Schmelze dar; sie sind von einer Hülle aus den später angewachsenen eckigen Krystallen des Diantimonides $FeSb_2$ umgeben. Das letztere tritt beim Polieren in Form von Erhöhungen auf der Oberfläche der eutektischen Masse auf, die vorwiegend aus Antimon besteht (98.5 Gewichtsprozente Sb). Anscheinend verhindert die Hülle von $FeSb_2$, daſs die Krystalle Fe_3Sb_2 mit dem antimonreichen Eutektikum nach der Gleichung:

$$Fe_3Sb_2 + 4\,Sb = 3\,FeSb_2$$

in Reaktion treten.

Nur eine sehr dauernde Erhitzung auf Temperaturen zwischen dem eutektischen und dem Umwandlungspunkte (628—732°) gab die Möglichkeit, die genannte Reaktion zu Ende zu bringen und das System in den stabilen Zustand überzuführen.

Nach 30stündigem Glühen im elektrischen Ofen von HERÄUS bei 710° zeigte eine Legierung mit dem Verhältnis Fe : Sb = 1 : 2 (18.9 Gewichtsprozent Fe, 33.33 Atomprozent Fe) die Struktur, die einem homogenen Körper eigen ist. Das Mikrogramm des in dieser Weise geglühten Präparates ist in Fig. 5, Tafel I, dargestellt. Die Ätzung mit Salpetersäure zeigt im Schliffe Krystallkörner, auf deren Berührungsflächen keine Zwischensubstanz bemerkbar ist. Die für die ungeglühte Legierung charakteristischen dunklen Fe_3Sb_2-Dendriten und das antimonhaltige Eutektikum (s. Fig. 4, Tafel I) sind vollkommen verschwunden.

Die Schliffe der Legierungen mit 1.5—7 Gewichtsprozent Fe zeigen die charakteristischen Ausscheidungen der Verbindung $FeSb_2$ in Form von rhombischen Skeletten, die auf dem dunklen Untergrunde der eutektischen Masse nach der Ätzung mit verdünnter Salpetersäure deutlich hervortreten (s. Fig. 6, Tafel I, und Fig. 7, Tafel II). Die Hohlräume der Reguli sind mit glänzenden feinen Krystallen dieser Substanz oft besät.

In vorzüglich ausgebildeten Krystallen kommt das Diantimonid $FeSb_2$ in dem sogenannten „Rohantimon“ vor — einem Hüttenprodukte, das beim Schmelzen der Antimonerze nach der Niederschlagsarbeit erhalten wird. Zu diesem Zwecke wird das natürliche Antimonsulfid Sb_2S_3 mit einem Überschuſs von metallischen Eisen behandelt, wobei die Reaktion:

$$Sb_2S_3 + 3\,Fe = 2\,Sb + 3\,FeS$$

stattfindet.

Das Schwefeleisen (mit einem Teil vom Schwefelantimon) scheidet sich in Form einer Schicht — des Rohsteins — aus, und das erhaltene Antimon löst eine gewisse Menge Eisen und anderer Beimengungen auf. Dieses eisenhaltige Produkt führt den Namen „Rohantimon“ in ungarischen Hütten und „Singles“ in England. Das Rohantimon der englischen Fabriken (Singles) enthält nach SCHNABEL:[1]

Sb	91.63 %
Fe	7.23
S	0.82

Dieses wird einer weiteren Verarbeitung unterworfen, von Eisen gereinigt und liefert dann das käufliche metallische Antimon (antimonium regulus).

Bei der Besichtigung der metallurgischen Abteilung der Pariser Weltausstellung 1900 hat einer von uns, dank der Liebenswürdigkeit der Administration der ungarischen Abteilung, Proben Rohantimons des ungarischen Antimonwerkes Szalonak (Komitat Eisenburg) erhalten, die in den Hohlräumen schön ausgebildete Krystalle enthielten, welche das oben genannte Diantimonid darstellen. Nach der von der Hüttenadministration mitgeteilten Analyse bestand das Rohantimon aus:

Sb	86.45 %
Fe	10.06
S	3.15
As	0.09
Cu	0.01
	99.76 %

Die aus demselben ausgelesenen Krystalle bestanden aus Eisen und Antimon; die Analyse ergab folgendes:

Sb	86.90 %
Fe	12.74
S	0.33
	99.97 %

Die Formel des Diantimonids $FeSb_2$ erfordert 18.92 Gewichtsprozent Fe.

Bei sorgfältigeren Auslesen wurden von uns Krystalle mit einem höheren Eisengehalt — bis 14.3 % — erhalten; es ist aber

[1] SCHNABEL, Handbuch der Metallhüttenkunde II, 2. Aufl., S. 594.

kaum möglich, in dieser Weise zu der reinen Verbindung zu gelangen. Die Untersuchung eines geätzten Schliffes unter dem Mikroskop zeigte 2 Strukturelemente, die ihrem äufseren Aussehen nach mit denen in Fig. 6, Tafel I, und Fig. 7, Tafel II, identisch sind. Es ist offenbar unmöglich, durch einfaches mechanisches Auslesen das Diantimonid von der eutektischen Masse, die überschüssiges Antimon enthält, gänzlich abzusondern.

Die ersten Messungen der Krystalle des Diantimonids $FeSb_2$ wurden auf unsere Bitte von G. Wyrouboff in Paris ausgeführt; ferner sind wir für die eingehendere krystallographische Untersuchung Herrn W. Isküll in St. Petersburg verpflichtet. Bei dieser Gelegenheit möchten wir den genannten Herren unseren herzlichsten Dank aussprechen. Nach den Beobachtungen dieser Forscher gehören die Krystalle des Diantimonids dem rhombischen System an mit dem Axenverhältnisse:

$$a:b:c = 0.5490:1:1.1237 \text{ (G. Wyrouboff)},$$
$$= 0.5490:1:1.1212 \text{ (W. Isküll)}.$$

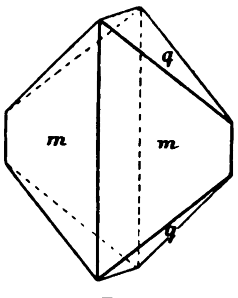


Fig. 2.

Die nachstehenden Angaben sind der Abhandlung von W. Isküll[1] entnommen:

„Die Krystalle von der Gröfse bis 3 mm sind zu stahlgrauen Drusen vereinigt, die einen starken Glanz besitzen. Bei aufmerksamer Betrachtung weisen sie eine skelettförmige Struktur mit stufenartigen Vertiefungen an den Flächen auf; daher besitzen nur die sehr kleinen Individuen vollkommen glatte Flächen. Fig. 2 veranschaulicht die äufsere Form der Diantimonidkrystalle. Der Habitus, prismatisch. Die beobachteten Formen: m (110), q (011).

	Zahl d. Messungen	Mittel	Berechnet
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	24	$57^\circ 32' \mp 4'$	—
$q:q = (011):(01\bar{1}) =$	27	$96^\circ 33' \mp 3'$	—
$m:q = (110):(011) =$	58	$68^\circ 32^1/_2 \mp 5^1/_2$	$68^\circ 57'$

Spaltbarkeit unvollkommen nach m (110).

Härte ist — 3; Strich dunkelgrau.

Unter den Mineralien finden sich zwei analog zusammengesetzte Körper — Löllingit ($FeAs_2$) und Safflorit (Co, Fe)As_2, die als völlig isomorph mit $FeSb_2$ zu betrachten sind:

[1] W. Isküll, *Groths Zeitschr. f. Krystallogr.* **42** (1906), 377.

	$a : b : c$	
Löllingit	0.6689 : 1 : 1.2331	(Brögger)[1]
Safflorit	0.5685 : 1 : 1.1180	(Sjögren)[2]
Eisendiantimonid	0.5490 : 1 : 1.1212	(Isküll)

Somit erweist sich die Verbindung $FeSb_2$ ihrer chemischen Zusammensetzung und den krystallographischen Formen nach als das nächste Analogon des Löllingits $FeAs_2$, der zu der rhombischen oder Markasit-Abteilung von Mineralien des Kiestypus $M^{II}R_2$ gehört, wo M = Fe, Co, Ni, R = S, As, Sb, Bi ist.

In ähnlicher Weise, wie wir den oben beschriebenen Körper Fe_3Sb_2 als Derivat des Antimonwasserstoffs SbH_3 (oder Sb_2H_6) bezeichnen, in welchem der Wasserstoff durch das zweiatomige Eisen Fe^{II} ersetzt ist, mufs das Diantimonid $Fe^{II}Sb_2$ als ein entsprechendes Substitutionsprodukt der niedrigsten Wasserstoffverbindung SbH oder Sb_2H_2 betrachtet werden. Der letztere Körper ist in freiem Zustande noch nicht erhalten worden, für Phosphor und Arsen aber sind feste Wasserstoffverbindungen von der empirischen Zusammensetzung P_2H_2 und AsH bekannt.

Die Konstitution der Körper Sb_2H_2 und Sb_2Fe läfst sich durch einfache Formeln:

$$\begin{array}{l} Sb-H \\ \,\| \\ Sb-H \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} Sb \\ \,\| \\ Sb \end{array}\!\!>\!Fe$$

ausdrücken, die durch die Gegenwart des Komplexes $(Sb_2)^{II}$ charakterisiert sind, der aus zwei untereinander verbundenen Antimonatomen besteht. Es ist wahrscheinlich, dafs weitere Untersuchungen zur Entdeckung von „Polyantimoniden“ führen wird, welche in den Komplexen eine gröfsere Anzahl von Antimonatomen enthalten, wie z. B. $(Sb_4)R^{II}$ oder $(Sb_2)R^{I}$, die dem Typus des festen Phosphorwasserstoffs (P_2H) angehören. Vielleicht gehört hierzu die von Vogel[3] erhaltene Verbindung Sb_2Au.

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Diantimonids $FeSb_2$ gibt uns neues Material zur Beurteilung der chemischen Natur auch der anderen analog zusammengesetzten Repräsentanten des Kiestypus, wie z. B. des Markasits und des Pyrits (FeS_2), ferner des Arsenkieses FeSAs. Auf Grund der oben angeführten Be-

[1] Brögger, *Zeitschr. f. Krystallogr.* **16** (1899), 8.
[2] Sjögren, *Zeitschr. f. Krystallogr.* **26** (1896), 99.
[3] Vogel, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 154.



trachtungen müssen diese Mineralien zweiwertiges Eisen und Komplexe von miteinander verbundenen Atomen $(S_2)''$ und $(AsS)''$ enthalten. Daraus folgt, dafs Schwefelkies und Markasit Derivate des Wasserstoffbisulfids sind. Dieser Schlufs erscheint als eine Unterstützung für die von Loczka[1] für Schwefelkies abgeleitete Strukturformel, die sich auf Grund dessen leichter Oxydierbarkeit und des dabei enthaltenen schwefelsauren Salzes des Eisenoxyduls $FeSO_4$ ergeben hatte.

Dieselbe Formel, aber mit doppeltem Molekulargewicht

$$Fe{<}\begin{matrix} S{-}S \\ S{-}S \end{matrix}{>}Fe$$

wurde von Groth[2] angenommen, um die Substitution des (S_2) durch (As_2), (Sb_2) und (Bi_2) beim Übergang von $2FeS_2 = Fe.S_2.S_2Fe$ zu den analogen Mineralen des Arsenkiestypus $Fe.S_2.As_2.Fe$:

$$Fe{<}\begin{matrix} S{-}S \\ As{=}As \end{matrix}{>}Fe$$

zu veranschaulichen.

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dafs wir von der Wasserstoffverbindung Sb_2H_2 ausgehend für das Diantimonid Sb_2Fe und für die andere Mineralien des Kiestypus R_2M Strukturformeln erhalten, die mit den auf einem ganz anderen Wege erhaltenen Ergebnissen im vollen Einklang stehen.

2. Antimonide des Cadmiums.

Bei der Untersuchung der Beziehungen der verschiedenen Metalle zum Cadmium als Lösungsmittel, fanden Heycock und Neville[3], dafs beim Lösen bis 0.36 Atomen Antimon in 100 Atomen Cadmium sich normale Werte für die Gefrierpunktserniedrigung (4.54—4.62) des letzteren Metalles beobachten lassen.

In unserer Mitteilung[4] in der chemischen Abteilung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft in der Sitzung vom 12. Mai 1905 zeigten wir, dafs beim System Cadmium-Antimon die Untersuchungen nach der thermischen Methode den Schlufs auf die Existenz zweier Antimonide (Stibide) CdSb und Cd_3Sb_2 ziehen lassen, die den Wasserstofftypen SbH_2 und SbH_3 entsprechen.

[1] Loczka, *Zeitschr. f. Krystallogr.* **23**, 501.
[2] Groth, Tabellarische Übersicht der Mineralien **3** (1898), 21.
[3] Heycock und Neville, *Journ. Chem. Soc.* **1892**, 901.
[4] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **37** (1905), 580.

Diese Resultate fanden eine Bestätigung in der 1906 erschienenen Arbeit von TREITSCHKE.[1]

Bei den Cadmium-Antimonschmelzen tritt eine sehr ausgesprochen entwickelte Fähigkeit zu Verzögerungen des Krystallisationsprozesses auf, was durch eine ganze Reihe instabiler Gleichgewichte zum Ausdruck kommt.

Ähnlich wie es von S. ŻEMCŻUŻNY beim System Zink-Antimon hervorgehoben wurde, ändert sich auch bei den Legierungen von Cd mit Sb die Form der Abkühlungskurven je nach den Erstarrungsbedingungen; so z. B. ist sie abhängig von der Natur der die Metalle schützenden Schicht (Carnallit, Kohlenpulver), von Impfung mit entsprechenden Krystallen, von der Durchmischung usw.

Die Erfahrung zeigte, daſs zur Erhaltung stabiler Zustände energisches Rühren und Impfung der unter einer Kohlenpulverschicht geschmolzenen Substanz mit den entsprechenden Krystallen erforderlich sind.

Wir wollen zuerst die Angaben betrachten, die die stabilen Gleichgewichte charakterisieren.

Zur Herstellung der Legierungen wurden abgewogene Mengen Cadmium und Antimon, im ganzen 50—80 g, angewandt. War die Erhitzung beim Schmelzen nicht bedeutend höher als die Schmelztemperatur des Antimons, so waren die beobachteten Abbrände gering; sogar bei viermaligem Umschmelzen überstiegen sie nicht 0.2—0.3 $^0/_0$. Aber auch in diesen Fällen waren die Verluste durch die oberflächliche Oxydation beider Metalle verursacht; wenigstens bei wiederholten Umschmelzen gaben die vom Registrierpyrometer gezeichneten Abkühlungskurven keine merkbare Änderungen in den Erstarrungstemperaturen an.

Bei unseren Versuchen entsprach 1 mm der Verschiebung des Lichtpunktes auf dem Galvanometer 2.0—2.2° (im Intervalle 280 bis 630°). Bei relativ niedrigen Temperaturen der Schmelzen mit einem Gehalt 0—20 Atomprozenten Se wurde zum Schutze der Metalle vor Oxydation anstatt Kohlenpulver Paraffin angewandt.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 und Fig. 3 wiedergegeben.

Die Kurve *ABCDEF* (Fig. 3) veranschaulicht die in Tabelle 2 zusammengestellten stabilen Zustände. Wie man sieht, besteht die Kurve aus vier einzelnen Zweigen:

[1] TREITSCHKE, *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 218.



1. *AB*, der der Abscheidung des freien Antimons entspricht;
2. *BCD*, „ „ „ „ Antimonids CdSb „
3. *DE*, „ „ „ „ „ C_3dSb_2 „
4. *EF*, „ „ „ „ freien Cadmiums „

Der Antimonzweig ist von ziemlich beträchtlicher Ausdehnung (50.38—100 Gewichtsprozent Sb). Beim Arbeiten mit Impfung der Antimonidkrystalle CdSb erscheint als untere Grenze der eutektische Punkt *B* bei 445°.

Die charakteristische Krystallisation dieses eutektischen Gemisches ist auf Mikrogramm 8, Tafel II (60 Gewichtsprozent Cd, 58.38 Atomprozent Cd) ersichtlich. Beim Ätzen mit Salpetersäure treten auf dem dunklen Untergrunde des Antimonids CdSb feine, eckige Antimonabscheidungen auf, die auf der ganzen Oberfläche des Präparates zerstreut sind.

Führt man keine Impfung mit der Verbindung CdSb aus, so läfst sich die Verlängerung der Antimonkurve *AB* bis zum zweiten eutektischen Punkte *K* (52.5 Gewichtsprozenten Sb bei 402°) beobachten, der dem Schnitt mit dem labilen Zweige *DLK* entspricht. Das Halten bei der Temperatur des Eutektikums *K* tritt auf den Abkühlungskurven im ganzen Konzentrationsgebiet 52.5—100 $^0/_0$ Sb (horizontale Linie KM_1) auf, was auf die Krystallisation des reinen Antimons und das Fehlen fester Lösungen von beträchtlicher Konzentration hinweist. Bekanntlich verhält sich Antimon ebenso zu dem Analogon des Cadmiums, dem Zink.

(S. Tabelle 2, S. 15.)

Die Schmelzpunktserniedrigung beim Lösen eines Atomes Cadmium in 100 Atomen Antimon ist für Konzentrationen 0—5 Atomprozenten Sb zu 3.36 berechnet.

Der Zweig *DCB* (36—60 $^0/_0$ Sb) konnte studiert werden, wenn man Kryställchen der Verbindung CdSb impft und energisch rührt. Derselbe ist durch das Vorhandensein eines Temperaturmaximums *C* bei 455° charakterisiert, das annähernd dem Atomverhältnisse Cd : Sb = 1 : 1 entspricht.

Die Abkühlungskurven zeigen, dafs im Punkte *C* (50 Atomprozente Sb, 51.6 Gewichtsprozente Sb) die Erstarrung einer homogenen Substanz erfolgt.

Zu demselben Resultat führt auch das Studium der Mikrostruktur. Mikrogramm 9, Tafel II, gibt ein Bild des Schliffes von einer der Zusammensetzung CdSb (48.5 Gewichtsprozente Cd) nahe

Tabelle 2.

Legierungen von Antimon mit Cadmium. Stabile Zustände.

Gewichts-% Sb	Gewichts-% Cd	Atom-% Sb	Atom-% Cd	Temperaturen in ° Beginn d. Krystallisation	Temperaturen in ° Eutektikum *E*	Temperaturen in ° Eutektikum *B*	Bemerkungen
—	100	—	100	322	—	—	
2.5	97.5	2.34	97.66	311	290	—	
4	96	3.75	96.25	304	291	—	
6	94	5.63	94.37	298	291	—	
7.5	92.5	7.05	92.95	2.96	290	—	Eutekt. Punk *E*
10	90	9.41	90.59	300	290	—	
14	86	13.21	86.79	320	289	—	
16	84	15.10	84.90	327	291	—	
18	82	17.03	82.97	336	289	—	
20	80	18.95	81.05	346	300	—	
26	74	24.73	75.27	375	304	—	
28	72	26.73	73.27	384	304	—	
30	70	28.66	71.34	387	303	—	
32	68	30.58	69.42	392	303	—	
34	66	32.55	67.45	408	304	—	
36	64	33.5	66.5	409	298	—	Umwandlungsp. *D*
38	62	36.47	63.53	420	298	—	
40	60	38.44	61.56	436	300	—	
43	57	41.40	58.60	445	302	—	
45	55	43.38	56.62	449	300	—	
48	52	46.37	53.63	452	298	—	
51	49	49.36	51.64	454	—	—	
52	48	50.36	49.64	455	—	—	Dystektikum *C*
55	45	53.38	46.62	450	—	—	
58	42	56.30	43.60	449	—	—	
59	41	57.30	42.60	448	—	—	
60	40	58.41	41.59	445	—	—	Eutektikum *B*
61	39	59.43	40.57	449	—	444	
63	37	61.46	38.54	460	—	445	
66	34	64.47	35.53	477	—	445	
68	32	69.56	33.44	487	—	—	
70	30	68.60	31.40	500	—	—	
75	25	73.75	26.25	522	—	—	
80	20	78.93	21.7	546	—	—	
85	15	84.14	15.86	568	—	—	
90	10	89.39	10.61	587	—	—	
95	5	94.67	5.33	615	—	—	
98	2	97.87	2.13	625	—	—	
100	—	100.00	—	632	—	—	

kommenden und durch vorangegangene Impfung erhaltenen Legierung. Auf dem Präparate ist nach Ätzung mit Salpetersäure ein homogenes Feld des Antimonids CdSb mit feinen dunklen Streifchen des Cadmiumeutektikums (*E*) sichtbar.

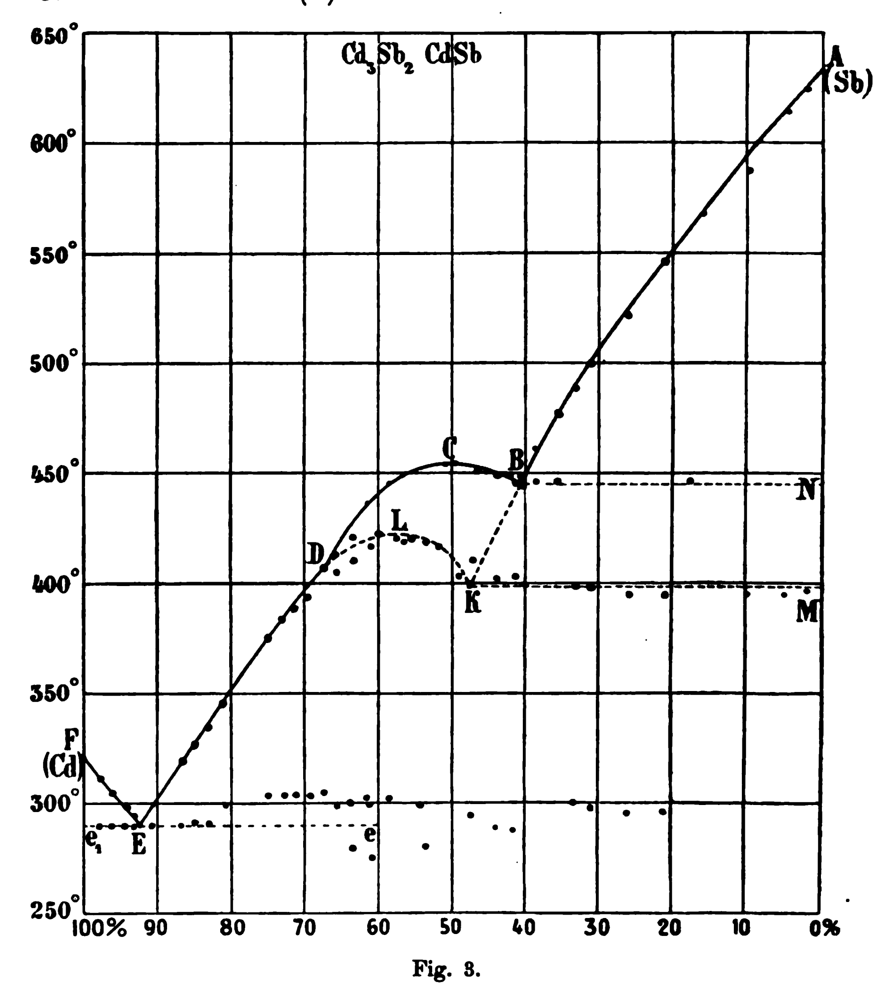


Fig. 3.

Legierungen von Antimon mit Cadmium.

Das Temperaturgefälle im Bereiche *CB* (51.6—60 Gewichtsprozente Sb) ist gering und beträgt etwa 10°; das Registrierpyrometer beschreibt hierbei Abkühlungskurven mit einem Haltepunkte, was die Annahme fester Lösung des Antimons im Antimonide CdSb in diesem Gebiete zulässig macht.

Dagegen sind auf den Abkühlungskurven der Legierungen jenseits des Maximums *C* sekundäre Haltepunkte bei 290° deutlich zu sehen, die dem Eutektikum *EH* angehören, in Fig. 3 sind sie durch die horizontale Linie *E* angedeutet.

Somit krystallisiert das Antimonid CdSb aus den flüssigen Schmelzen mit einem Gehalt 51.6—36 % Sb in Form einer festen Phase von konstanter Zusammensetzung aus. Die charakteristischen Abscheidungen desselben in Form prismatischer Krystalle sind in Fig. 10, Tafel II, an einer Legierung mit 58 Gewichtsprozenten Cd sichtbar. Im Vergleich mit dem früher beschriebenen Mikrogramm 9, Tafel II (48.5 Gewichtsprozente Cd), ist die Menge der zwischenliegenden eutektischen Masse im Schliffe 10 bedeutend gröfser.

Ein ganz anderes Erstarrungsbild erhält man, wenn man die Legierungen sich ruhig abkühlen läfst, besonders unter einer Schicht von Carnallit.[1] Dabei wird ein instabiler Zweig des der Verbindung Cd_3Sb_2 angehörenden Diagrammes *DLK* (Fig. 3) erhalten.

Die Resultate der entsprechenden Temperaturbeobachtungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

(S. Tabelle 3, S. 18.)

Es ist hervorzuheben, dafs es sehr schwierig ist, ohne Impfen und ohne Rühren genaue Resultate zu erhalten. Einerseits beobachteten wir Unterkühlungserscheinungen, welche die Temperatur des Beginnes der Krystallisation Cd_3Sb_2 erniedrigten, andererseits zeigte das instabile System oft ohne irgendwelche sichtbaren Ursachen die Neigung, in den stabilen Gleichgewichtszustand überzugehen — nach der Seite der Ausscheidung des Antimonids CdSb — wodurch die Krystallisationstemperatur höher werden kann.

Der Zweig *DLK* besitzt ein Temperaturmaximum *L* bei 423°, das etwa dem Atomverhältnis Cd : Sb = 3 : 2 entspricht.

Wie schon oben erwähnt, gibt der Durchschnitt der Kurve *DLK* mit dem Antimonzweige *ABK* einen labilen eutektischen Punkt *K*, den man bis dicht an das reine Antimon verfolgen kann (die Horizontale *KM* Fig. 3).

Besonders interessant sind die Abkühlungskurven im Gebiete *LK* (42—52.5 Gewichtsprozente Sb). Sie zeigen beim Erstarren einen Knickpunkt, der Krystallisation fester Lösungen eigen ist; daraufhin,

[1] Carnallitmasse wird erhalten durch Entwässern und Schmelzen äquivalenter Mengen von Chlormagnesium und Chlorkalium (bei Gegenwart von Chlorammonium).

Tabelle 3.

Legierungen von Antimon mit Cadmium. Labile Zustände.

Gewichts-%		Atom-%		Temperaturen in °			Bemerkungen
Sb	Cd	Sb	Cd	Beginn d. Krystallisation	Eutekt. *E*	Umwandlung im festen Zustand	
36	64	34.50	65.50	405	300	—	
38	62	36.47	63.53	409	300	280	
40	60	38.44	61.56	416	—	275	
42	58	40.41	59.59	423	—	—	Dystekt. Punkt *L*
44	56	42.31	57.69	420	—	—	
45	55	43.38	56.62	418	—	282	
46	54	44.38	55.62	422	—	—	
48	52	46.36	53.64	420	—	—	
50	50	48.36	51.64	417	—	—	
52.5	47.5	50.87	49.13	402	402	—	Eutektikum *K*
54	46	52.37	47.63	410	398	294	
57	43	55.38	44.62	423	402	285	
60	40	58.41	41.59	447	401	286	
68	32	66.56	33.44	487	397	300	
70	30	68.60	31.40	500	399	298	
75	25	73.75	26.25	522	395	295	
80	20	78.93	21.7	546	395	298	
95	5	94.67	5.33	615	395	—	
98	2	97.87	2.13	625	396	—	

bereits im festen Zustande bei 260—290°, findet eine Reaktion mit Wärmeentwickelung statt, wobei ein Temperatursprung von 20—30° beobachtet wird. Am schärfsten sind diese Erscheinungen bei den etwa 50 Gewichtsprozente Sb enthaltenden Legierungen ausgeprägt. Die erwähnten Sprünge lassen sich auch bei antimonreichen, dem Zweige *ABK* entsprechenden Legierungen beobachten, wenn man keine Impfung vornimmt und das Rühren bei der Abkühlung vermeidet.

Zur Aufklärung der Ursachen der Wärmeentwickelung wurden die Abkühlungskurven und die Erwärmungskurven der erstarrten Schmelze nacheinander untersucht. Zu diesem Zwecke nahmen wir im Gebiete 48—60 % Sb, wo diese Erscheinungen am schärfsten sind, zwei gleich zusammengesetzte Legierungen, liefsen sie schmelzen und darauf langsam und ruhig ohne Impfen abkühlen. Nachdem

wurde eine dieser Legierungen, bevor sie die Temperatur des unteren Sprunges erreichte, wiederum erwärmt und geschmolzen.

In Fig. 4 sind die vom Registrierapparat für eine Legierung mit 57 % Sb unter obigen Bedingungen gezeichneten Abkühlungskurven *abc* und Erwärmungskurven *cdf* dargestellt. Die Abszissen der Kurven entsprechen der Zeit, die Ordinaten — den Temperaturen des untersuchten thermischen Prozesses. Die Punkte *a* und *b* weisen

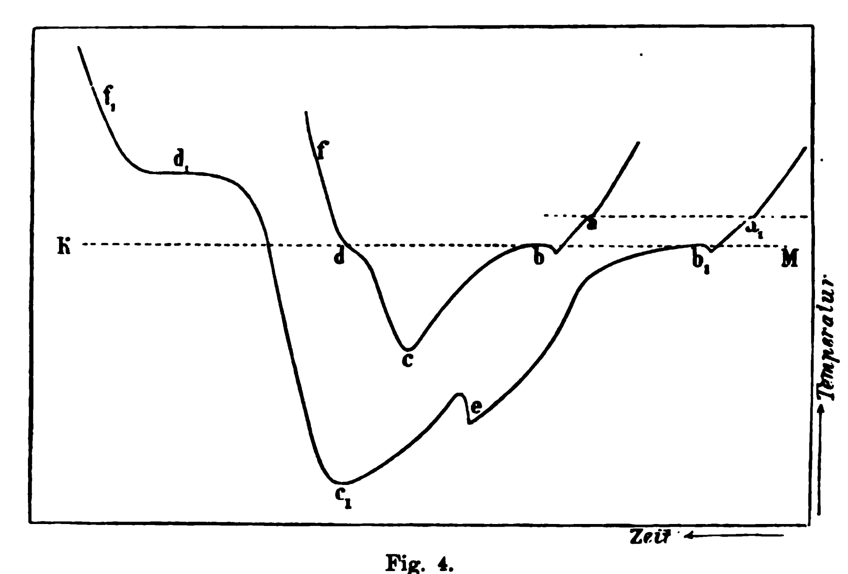


Fig. 4.
Die Abkühlungs- und Erwärmungskurven der CdSb-Legierung mit 57 Gewichtsprozent Sb.

auf die auf die aufeinanderfolgenden Krystallisationen des Antimons und des Gemisches des letzteren mit dem Antimonid Cd_3Sb_2 im eutektischen Punkte (*K* in Fig. 3) hin. Wie aus der Erwärmungskurve *cdf* ersichtlich, findet das Halten *d* bei derselben Temperatur statt, die dem Eutektikum *b* der Abkühlungskurve *abc* eigen ist.

Die zweite ebenso aus 57 % Sb bestehende Legierung wurde unterhalb des Temperatursprunges *e* abgekühlt (Kurve $a_1 b_1 c_1$ in Fig. 4) und nachher geschmolzen (Kurve $c_1 d_1 f_1$). Das Halten *d* beim Schmelzen erfolgt hier bei einer höheren Temperatur, als die Erstarrung im eutektischen Punkte b_1. Offenbar bildet sich unter solchen Abkühlungsbedingungen ein neuer schwerer schmelzbarer Körper. Die bei der Erwärmung gefundenen Schmelztemperaturen (d_1) stimmen mit den entsprechenden Werten des stabilen dem Antimonid CdSb gehörenden Zweige *DCB* (Fig. 3) vollkommen überein.

Alle diese Erscheinungen führen zum Schlufs, dafs der Temperatursprung *e* der erstarrten Legierungen mit 42—100 °/₀ Sb durch die Umwandlung des in diesem Gebiete unbeständigen Antimonids Cd_3Sb_2 in die schwerer schmelzbare Verbindung CdSb nach der Gleichung:

$$Cd_3Sb_2 + Sb = 3CdSb$$

hervorgerufen ist.

Zur Ausführung dieser Reaktion ist mehr Antimon nötig, als die Formel Cd_3Sb_2 fordert. In der Tat lassen sich die genannten Sprünge bei Legierungen beobachten, die mehr als 40 Gewichtsprozent Antimon enthalten. Besonders scharf sind sie bei Legierungen mit einem Gehalt von ca. 50 °/₀ Antimon.

Photogramm 12, Tafel II, bezieht sich auf einen Schliff mit 48.3 Gewichtsprozenten Cd (50 Atomprozente Cd) von einer Legierung, die ohne vorangehende Impfung von CdSb erstarrte. Der Vergleich dieses Mikrogrammes mit Fig. 9, Tafel II, die einer Legierung von demselben Cadmiumgehalt (ca. 50 Atomprozente Cd) aber mit Impfung von CdSb entspricht, zeigt deutlich die Verschiedenheit in der Struktur.

Die verwickelte Krystallisation des Mikrogrammes 12, Tafel II, ist wohl eine Folge der oben beschriebenen Reaktion, die im festen Zustande stattgefunden hat. Es ist aber offenbar, dafs die Wechselwirkung zwischen Antimon und Cd_3Sb_2 nicht bis zum Ende verlaufen ist und daher ist ein Teil des metallischen Antimons im freien Zustande — in Form weifser Einschlüsse — zurückgeblieben. Bei vollendeter Reaktion müfste ein Strukturbild erhalten werden, das dem homogenen Körper CdSb entspräche, ähnlich dem der Fig. 9, Taf. II.

Im Gebiete *CD* haben die Abkühlungskurven zwei mehr oder minder scharf ausgesprochene Halte, deren letzterer bei etwa 200° liegt und dem Cadmiumeutektikum *E* zugehört.

Dasselbe Erstarrungsbild läfst sich im Gebiete *DE* des Diagrammes (7.5—36 °/₀ Sb) beobachten. Hier übt das Impfen irgendwelcher Substanz kleinen Einflufs auf die Krystallisationstemperatur aus. Offenbar entspricht der Zweig *DE* der Abscheidung eines bei den gegebenen Konzentrationen beständigen Körpers; als solcher mufs das cadmiumreichere Antimonid Cd_3Sb_2 betrachtet werden.

Der Umwandlungspunkt *D*, der die obere Grenze der Krystallisation dieses Körpers im stabilen Zustande bestimmt, findet sich bei 66.5 Gewichtsprozenten Cd und 409°. Er ist durch den Knick auf dem Schmelzdiagramm kenntlich, auf den Abkühlungskurven aber ist er nicht deutlich sichtbar.

Fig. 11, Tafel II, gibt ein Bild der Mikrostruktur von einer dem Zweige *DE* entsprechenden Legierung (75 Gewichtsprozente Cd). Nach Ätzung mit Salpetersäure treten an der Oberfläche des Präparates weifse Krystalle Cd_3Sb_2 auf, umgeben von eutektischer Masse.

Das Antimonid Cd_3Sb_2 besitzt eine grofse Krystallisationsfähigkeit. Seine Abscheidungen in Form glänzender spröder Lamellen finden sich sehr oft in den Hohlräumen der Stangen mit 65—90 Gewichtsprozenten Cd. Die Untersuchung dieser Krystalle haben wir der Liebenswürdigkeit des Herrn W. Isküll zu verdanken, der uns folgendes mitgeteilt hat.

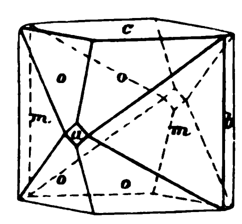


Fig. 5.

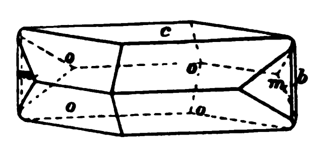


Fig. 6.

„Das Krystallsystem ist rhombisch; das Achsenverhältnis $a:b:c$ = 0.75909 : 1 : 0.96872. Der Habitus ist kurzprismatisch und blättrig. Die beobachteten Formen sind: *a*(100), *b*(010), *c*(001), *o*(111), *m*(120) und *o'*(112). Figg. 5 und 6 veranschaulichen zwei Grenzformen der verschiedenen Entwickelung der Krystalle. Fig. 5 kommt selten in vollkommen symmetrischer Formentwickelung vor. Auf dem Bilde ist ein einzelner Krystall, gebildet in der kompakten Mikrokrystallmasse, dargestellt. Fig. 6 gehört einem Individuum an, das sich im Hohlraum einer erstarrten Legierung gebildet hatte. An den Wänden dieses Hohlraumes fanden sich einige Krystalle in Form von Lamellen mit zackigen Rändern.

Die Messungen ergaben folgende Resultate:

	Gemessen	Berechnet
$o:o$	= (111) : $(1\bar{1}1)$ = 61° 43′	—
$o:o$	= (111) : $(\bar{1}11)$ = 85° 1′	—
$o:c$	= (111) : (001) = 58° 1′	58° 1¾′
$a:m$	= (111) : $(1\bar{2}0)$ = 86° 47′	86° 45′
$o:m$	= (100) : (120) = 36° 52′	36° 51¾′
$o:m$	= (100) : (120) = 56° 34′	56° 35⅔′
$c:o'$	= (001) : (112) = —	39° 42′

[1] W. Isküll, „Über die krystallographischen Formen der Metallide Cd_3Sb_2 und $FeSb_2$. *Zeitschr. f. Krystallogr.* 42 (1906), 374.

Eine deutlich ausgesprochene Schichtung gelang nicht zu bestimmen. Die Härte = 3. Der Strich ist dunkelgrau."

Der letzte Zweig des Diagrammes FE (0—7.5 Atomprozent Sb), der im eutektischen Punkte E endigt, entspricht der Ausscheidung des freien Cadmiums. In Übereinstimmung mit den Angaben von HEYCOCK und NEVILLE ergab sich die atomare Schmelzpunktserniedrigung dieses Metalles = 4.5, was dem theoretischen, nach der VAN'T HOFFschen Formel $\frac{0.02\,T^2}{w}$ berechneten Wert 4.6 sehr nahe kommt.

Sowohl nach dem Charakter des Schmelzdiagrammes, wie auch nach den Typen der sich bildenden Antimonide CdSb und Cd_3Sb_2 erweisen sich die Beziehungen des Cadmiums zu Antimon sehr ähnlich denen des Systems Zink-Antimon. Nur hat im letzten System das Derivat des Triwasserstofftypus $(SbH_3)Zn_3Sb_2$ die höchste Schmelztemperatur (555°) und ist beständiger, als der Körper ZnSb, der unter Zersetzung schmilzt.[1]

Dagegen ist bei den Cadmiumlegierungen die Verbindung des Diwasserstofftypus $(SbH_2)CdSb$ am schwierigsten schmelzbar; das Antimonid Cd_3Sb_2 aber läſst sich nur unter gewissen Bedingungen im labilen Gleichgewichtszustande ohne Zersetzung schmelzen.

Die Fähigkeit, labile Gleichgewichte zu bilden, kann als kennzeichnend für die Legierungen des Zinks und Cadmiums mit Antimon betrachtet werden. Dank dieser Fähigkeit ist uns die seltene Gelegenheit geboten, in erheblichen Konzentrationsgrenzen den labilen Zweig des Schmelzdiagrammes mit dem charakteristischen Temperaturmaximum zu beobachten, das der Verbindung Cd_3Sb_2 entspricht.

[1] S. ŽEMCŽUŽNY, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **38** (1906), 17; *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 384.

St. Petersburg, Polytechn. Institut. Laboratorium d. allgemeinen Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen 26. Januar 1908.

Studien über Thalliumoxyde.

(IV. Teil.)

Von

OTTO RABE.

Ein neues Oxyd des Thalliums.

Es wurde schon in der ersten[1] Abhandlung „über Thalliumoxyde" kurz erwähnt, daſs bei der Fällung alkalischer Thallosalzlösungen mit Hydroperoxyd gelegentlich vor der Bildung des braunen Thallioxyds schön gefärbte sehr unbeständige Zwischenprodukte beobachtet wurden. Im folgenden soll nun über die bisher bei der Untersuchung dieser labilen Körper erzielten Ergebnisse berichtet werden.

In einer Reihe von systematisch angestellten Vorversuchen wurden zunächst die allgemeinen Bedingungen ermittelt, unter denen diese Zwischenprodukte am besten zu erhalten sind. Ihre wesentlichen Resultate sind folgende:

1. Man setzt das Hydroperoxyd zweckmäſsig zu stark mit Kalilauge übersättigter Thallosalzlösung.

2. Das verwendete Hydroperoxyd soll einen Gehalt von 3 bis 5 % haben.

3. Temperaturerniedrigung erhöht die Beständigkeit der Zwischenprodukte.

Arbeitet man unter diesen Bedingungen, so erscheint beim Zusatz des Hydroperoxyds zuerst ein feinkrystalliner seidenglänzender rotvioletter Niederschlag, der aber blitzschnell in einen schön schwarzblau schimmernden übergeht. Dieser ist zwar etwas beständiger als der rote, nimmt aber auch noch immer recht rasch die bräunliche Farbe des Endproduktes, des gewöhnlichen Thallioxyds, an.

---

[1] OTTO RABE, *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 427—440.



Der rote Körper ist so labil, dafs er sogar bei -40^0 noch in wenigen Sekunden wieder verschwindet. Er konnte bisher trotz aller Bemühungen noch nicht in einigermafsen unzersetztem Zustand von der Fällungsflüssigkeit getrennt werden.

Wohl aber ist es gelungen, den auch noch recht unbeständigen schwarzblau schimmernden Körper zu isolieren. Um ihn in tadelloser Form zu gewinnen, fügt man unter Umschütteln soviel einer $3^0/_0$igen wässerigen Lösung reinen Hydroperoxyds zu, dafs der aktive Sauerstoff gerade ausreicht, um die Hälfte des in Form von Thallosalz vorliegenden einwertigen Thalliums zu dreiwertigem zu oxydieren.

Wichtig ist auch die Konzentration des Thallosalzes in der Fällungsflüssigkeit; sie soll ungefähr $0.5-0.75^0/_0$ betragen. Die Fällungsflüssigkeit mufs stark alkalisch sein und vor dem Zusatz des Hydroperoxyds auf etwa -15^0 abgekühlt werden.

Der schwarze Körper besteht nach der qualitativen Prüfung aus Thallium und Sauerstoff. Er ist praktisch wasserfrei und enthält weder Kalium noch Schwefelsäure, die einzigen Bestandteile, die bei der Art seiner Darstellung überhaupt sonst noch in ihm vorhanden sein könnten.

Aus zwei gut übereinstimmenden quantitativen Thalliumbestimmungen geht hervor, dafs in diesem schwarzen Körper Thallium und Sauerstoff in dem Verhältnis von 1 : 1 stehen. Er hat also die empirische Formel $(TlO)_x$.

Wasser spaltet den schwarzen Körper, auch schon in der Kälte, glatt in unlösliches braunes wasserfreies Thallioxyd Tl_2O_3, das noch die krystalline Struktur und den Oberflächenglanz des schwarzen Körpers zeigt, und in wasserlösliches Thallohydroxyd. Die beiden Oxydationsstufen stehen im Verhältnis von 1 : 1.

Ein analoges Resultat ergab sich bei dem Studium der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure auf die schwarze Substanz. Hier entstehen, schon bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad, klare farblose Lösungen, in denen sich durch qualitative Reaktionen Thalli- und Thalloionen nebeneinander nachweisen lassen. Und auch hier wieder ist das Verhältnis der beiden Oxydationsstufen des Thalliums zueinander gleich 1 : 1, wie durch quantitative Versuche festgestellt wurde.

Die Tatsache, dafs weder bei der Einwirkung von Wasser, noch bei der von verdünnten Säuren auf den schwarzen Körper Sauerstoff oder Hydroperoxyd auftritt, spricht gegen die Annahme, dafs in der schwarzen Substanz ein höheres Oxyd des Thalliums vorliegt.

Bemerkenswert ist ferner das Verhalten der schwarzen Substanz beim längeren Liegen an der Luft. Sie färbt sich nämlich dabei allmählich bräunlich unter gleichzeitiger Gewichtszunahme. Die Belichtung ist ohne merkbaren Einflufs auf diesen Vorgang. Es wäre das Nächstliegende, diese Gewichtszunahme durch eine Wasseranziehung zu erklären. Aber diese Vermutung bestätigte sich nicht; die Wasseraufnahme spielt vielmehr nur eine unwesentliche Rolle bei diesem Prozefs.

Einen Anhaltspunkt, auf welchen Ursachen denn wohl diese Gewichtszunahme beruhen könne, lieferte nun das schon untersuchte Verhalten der schwarzen Substanz gegen Wasser. Dabei hatte sich ja ergeben, dafs die schwarze Substanz Thalliumoxydul entweder schon enthält oder doch sehr leicht bildet. Da nun bekanntlich Thalliumoxydul in seinen stark basischen Eigenschaften den Alkalioxyden ähnelt, so liegt es nahe, dafs dieses in der schwarzen Substanz entweder schon vorhandene oder sich bildende Thalliumoxydul an der Luft langsam Kohlendioxyd anzieht und in Thallocarbonat übergeht und dafs auf dieser Carbonatbildung die Gewichtszunahme beruht. Diese Annahme konnte durch qualitative und quantitative Versuche in vollem Umfange bestätigt werden. Ferner ergab sich dabei, dafs diese Kohlendioxydaufnahme des schwarzen Körpers in ihrem quantitativen Verlaufe folgender Reaktionsgleichung entspricht:

$$(TlO)_4 + CO_2 = Tl_2O_3 + Tl_2CO_3.$$

Bei den Versuchen über die quantitative Zersetzung des neuen schwarzen Oxyds durch Wasser und verdünnte Säuren wurde beobachtet, dafs Proben des schwarzen Körpers, die nicht sofort nach der Darstellung, sondern erst nach längerem Aufbewahren über Natronkalk oder Ätzkali zu den Zersetzungsversuchen verwendet wurden, mehr Thallioxyd lieferten, als dem oben festgestellten Verhältnis von $Tl^{III}:Tl^{I} = 1:1$ entspricht. Das heifst mit anderen Worten, dafs bei dem Aufenthalt in der kohlendioxydfreien Atmosphäre eine spontane Oxydation stattgefunden hat.

In einem Versuch z. B. hatte so der prozentuale Gehalt an Thallioxyd gegenüber dem für die Formel $(TlO)_4 = Tl_2O_3.Tl_2O$ berechneten um 7.83 $^0/_0$ zugenommen.

Quantitative Versuche, bei denen gewogene Mengen des neuen schwarzen Oxyds in einem Sauerstoffstrom bei Zimmertemperatur behandelt wurden, bestätigten diese Beobachtung und stellten fest,

dafs diese Sauerstoffaufnahme nach folgender Reaktionsgleichung vor sich geht:

$$Tl_2O_3.Tl_2O + O_2 = 2Tl_2O_3.$$

Also das gesamte in dem schwarzen Oxyd enthaltene oder gebildete Thalliumoxydul, soweit es nicht schon durch vorher stattgefundene Kohlendioxydaufnahme in Thallocarbonat übergegangen und dadurch festgelegt ist, oxydiert sich in kohlendioxydfreier Luft oder in einer Sauerstoffatmosphäre freiwillig und quantitativ zu Thallioxyd.

Dieses Ergebnis ist sehr überraschend und interessant, weil nach der bisherigen Kenntnis Verbindungen des einwertigen Thalliums nur durch sehr kräftige Oxydationsmittel zu solchen des dreiwertigen oxydiert werden können.

Was nun schliefslich die Konstitution des neuen Oxyds anlangt, so führen uns die obigen Versuchsergebnisse zu folgenden Anschauungen über diesen Punkt.

Die empirische Formel des neuen Oxyds, die sich aus der quantitativen Analyse unzweideutig ergibt, ist $(TlO)_x$. Damit ist aber über die Konstitution noch nichts Bestimmtes ausgesagt, da ja diese Zusammensetzung hinsichtlich der Konstitution ganz verschiedene Deutungen zuläfst, die nunmehr an der Hand der Versuchsergebnisse diskutiert werden sollen.

Die Art der Bildung des neuen Oxyds, nämlich durch Oxydation stark alkalischer Thallosalzlösungen bei tiefer Temperatur, und seine Unbeständigkeit lassen zunächst vermuten, dafs vielleicht ein höheres Oxyd des Thalliums vorliegt. Das ist aber nicht der Fall. Denn bei der Zersetzung durch Wasser und verdünnte Säuren entsteht weder Sauerstoff noch Hydroperoxyd, und bei der Einwirkung von Salzsäure wird kein Chlor entwickelt.

Ein anderes nicht unwahrscheinliches Konstitutionsbild, das auch dem analytischen Befund entspricht, ist folgendes:

$$(TlO)_2 = Tl^{III} <^{O}_{O} Tl^{I}.$$

Hier läge ein Thallothallit vor, also ein Salz des stark basischen einwertigen Thalliums, das ja in seiner ausgeprägt positiven Natur den Alkalimetallen ähnelt, mit dem in diesem Falle als Säure funktionierenden Thallihydroxyd. Ein solcher amphoterer Charakter des Thallihydroxyds ist ja nach der Stellung des Thalliums im

periodischen System durchaus möglich. Aber gegen diese Formel spricht entschieden die Beobachtung, dafs das schwarze Oxyd durch kaltes Wasser glatt in wasserfreies unlösliches Thallioxyd und gelöstes Oxydul zerfällt.

Am einfachsten erscheint es, das neue Oxyd als Tl = O, d. h. als Oxyd eines zweiwertigen Thalliums zu betrachten. Es wäre das auch eine Anschauung, mit der sich die auffallende Eigenschaft des neuen Oxyds, sich an der Luft spontan zu oxydieren, vielleicht vereinen liefse. Jedoch eine endgültige Annahme dieser Anschauung ist wohl noch nicht zulässig. Dazu erscheinen mir die Art, in der Wasser auf das neue Oxyd einwirkt, und ferner der Umstand, dafs sich in der ganzen bisherigen Thalliumchemie noch nie die Notwendigkeit ergeben hat, ein zweiwertiges Thallium anzunehmen, vor der Hand als zu gewichtige Gegengründe.

So wird es denn bis auf weiteres am besten sein, das neue schwarze Oxyd als $Tl_4O_4 = Tl_2O_3.Tl_2O$ zu formulieren, d. h. als ein Thalliumoxydoxydul. Diese Auffassung steht im Einklang mit den Versuchsergebnissen und ist auch aus Analogiegründen sehr plausibel, weil ja das Thallium gern solche gemischte Thallithalloverbindungen bildet und weil gerade der Typus $TlX_3.TlX$ bei diesen Kombinationen zu den bevorzugten gehört.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des neuen schwarzen Oxyds.

15 g einer 10%igen wässerigen Lösung reinen Thallosulfats (Tl_2SO_4) werden mit 175—200 g einer reinen 20%igen Kalilauge versetzt. Die durch Asbest filtrierte klare Flüssigkeit wird dann auf etwa -15^0 abgekühlt, wobei sich reichlich Eis abscheidet. Dazu fügt man unter lebhaftem Umschütteln 3.5 g einer 3%igen reinen wässerigen Hydroperoxydlösung. Sofort erscheint hierbei ein feinkrystalliner seidenglänzender roter Niederschlag, der sich fast augenblicklich unter Beibehaltung der Struktur in das gesuchte prächtig schwarzblau schimmernde Produkt verwandelt. Da der gröfste Teil der freiwerdenden Reaktionswärme zum Schmelzen des in der Flüssigkeit befindlichen Eises verbraucht wird, so tritt keine schädlich wirkende Erwärmung der Reaktionsflüssigkeit auf. Man schüttelt die Reaktionsflüssigkeit noch kurze Zeit, um möglichst vollst
Abscheidung des Niederschlages zu erreichen, und saugt d

immer noch ungefähr — 10° kalte Flüssigkeit möglichst rasch durch einen Goochtiegel, dessen durchlöcherter Boden mit einer Scheibe aus gehärtetem Filtrierpapier (Schleicher & Schüll Nr. 575) oder aus Koliertuch bedeckt ist, auf der der schwarze Niederschlag zurückbleibt. Sofort nach dem Absaugen der stark alkalischen Fällungsflüssigkeit wird dann der Niederschlag sorgfältig mit stark gekühltem wasserfreien Alkohol und Äther ausgewaschen, auf Ton abgepreſst und in ein Vakuum über Natronkalk gestellt.

Als Kühlmittel diente ein Brei aus festem Kohlendioxyd und Äther (bzw. Aceton nach dem Vorschlag von d'Arsonval), der sich in einer offenen Glasschale befand, deren Boden und Seiten durch Wollpackung isoliert waren. Ein Gemenge von 100 g Äther und 150 g Kohlendioxydschnee zeigte eine Anfangstemperatur von — 80° und hatte nach 6 Stunden in der unbedeckten Schale immer noch — 40°. Zur Bestimmung der tiefen Temperaturen diente ein von der Firma Dr. Peters & Rost in Berlin bezogenes Toluolthermometer, das Ablesungen von + 50 bis — 100° gestattete.

2. Qualitative Untersuchung.

Der schwarze Körper besteht nach der qualitativen Prüfung aus Thallium und Sauerstoff. Er ist praktisch wasserfrei und enthält weder Kalium noch Schwefelsäure, die einzigen sonstigen Bestandteile, die nach der Art seiner Darstellung noch in ihm vorhanden sein könnten.

3. Thalliumbestimmung.

Die nächste Aufgabe war nun die quantitative Bestimmung des Thalliumgehaltes der neuen Substanz. Dazu wurden abgewogene Mengen des frisch dargestellten und vor der Analyse 2 Stunden im Vakuum über Natronkalk getrockneten Körpers in einem Becherglase unter Erwärmen in überschüssiger schwefliger Säure gelöst. Die entstandene klare Lösung wurde dann 1—2 Stunden lang mit der schwefligen Säure bei Wasserbadtemperatur digeriert, um sicher alles Thallium zu Thallosalz zu reduzieren. Dann wurde die überschüssige schweflige Säure durch Abdampfen entfernt und weiter das Thallium in der schon früher angegebenen Weise als Jodür bestimmt. Das Resultat war folgendes:

1. 0.2112 g Substanz lieferten 0.3174 g TlJ.
2. 0.0970 g „ „ 0.1461 g TlJ.

Macht man nun die durch das Ergebnis der qualitativen Untersuchung berechtigte Annahme, dafs die schwarze Verbindung nur aus Thallium und Sauerstoff besteht, so ergibt sich aus diesen beiden gut übereinstimmenden Thalliumbestimmungen das Atomverhältnis von Thallium zu Sauerstoff in ihr zu 1. 0.454:0.462; 2. 0.455:0.451. D. h. in dem neuen Oxyd kommt auf 1 Thallium 1 Sauerstoff. Es hat also die empirische Formel $(TlO)_x$.

Berechnet für $(TlO)_x$: 92.73 % Tl. Gefunden: 1. 92.61 %; 2. 92.78 %.

4. Einwirkung von Wasser auf das neue Oxyd.

Übergiefst man das schwarze Oxyd mit Wasser, so färbt es sich, auch schon bei Zimmertemperatur, rasch braun. In der Wärme geht diese Farbenänderung noch schneller vor sich. Es findet dabei keine Sauerstoffentwickelung statt. Ebensowenig ist in der Flüssigkeit Hydroperoxyd mit der Titansäurereaktion nachzuweisen.

Der entstandene braune Körper, der noch die krystalline Struktur und den Oberflächenglanz des schwarzen Oxyds zeigt, bleibt dann selbst bei längerem Kochen mit Wasser völlig unverändert.

Das klare farblose Filtrat von dem braunen Produkt enthält kein Thallisalz. Es reagiert alkalisch und liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbad die charakteristischen gelben Krystalle von Thallohydroxyd, die sich an der Luft durch Wasserverlust und Umwandlung in Thalliumoxydul schwärzlich färben.

Es wurden nun folgende zwei Versuche ausgeführt:

1. Etwa 0.5 g des frisch dargestellten schwarzen Oxyds werden eine Stunde lang mit 200 g Wasser gekocht. Dasselbe wurde dann noch zweimal mit erneuertem Wasser wiederholt. Hierauf wurde filtriert und der unlösliche, braune, bronzeglänzende Rückstand gründlich mit heifsem Wasser gewaschen. Schliefslich wurde er unter sorgfältiger Fernhaltung der Flammengase[1] bei 110° im Luftbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und danach in ein Vakuum über Phosphorpentoxyd gebracht.

2. Eine andere Probe des schwarzen Oxyds blieb mit 200 g Wasser 48 Stunden lang in der Kälte (bei + 5°) stehen und wurde dann nach dem Abfiltrieren und sorgfältigen Auswaschen mit eisgekühltem Wasser auf Ton geprefst und bei Zimmertemperatur lufttrocken gemacht.

[1] Vergl. Otto Rabe, *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 158 ff.



In diesen beiden auf so verschiedene Art durch Wassereinwirkung aus dem schwarzen Oxyd erhaltenen braunen Produkten, die einander im Aussehen völlig gleichen, wurde nun das Thallium quantitativ bestimmt.

Dabei lieferten 0.3086 g des braunen Produktes 1. 0.4473 g TlJ
und 0.3683 g „ „ „ 2. 0.5317 g TlJ.

Ber. für Tl_2O_3: 89.47 % Tl. Gef.: 1. 89.31 %, 2. 88.97 %.

Der entstandene braune Körper ist also in beiden Fällen wasserfreies Thallioxyd.

Die nächste Aufgabe bestand nun darin, festzustellen, wieviel dreiwertiges und wieviel einwertiges Thallium bei der Einwirkung von Wasser auf das schwarze Oxyd entstehen. Dazu wurden zwei den eben beschriebenen analoge Versuche angestellt. Nur wurden jetzt natürlich genau abgewogene Mengen des frisch dargestellten schwarzen Oxyds der Zersetzung durch Wasser unterworfen. Das entstandene braune Thallioxyd wurde auf gehärteten Filtern, die vorher im Luftbad bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet waren, mit heifsem bzw. kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat thalliumfrei ablief, und dann ebenfalls bei 110° getrocknet und gewogen. Das in den Filtraten als Thallohydroxyd in Lösung befindliche einwertige Thallium wurde als Thalliumjodür bestimmt.

0.3091 g des neuen Oxyds lieferten so bei der Zersetzung durch heifses Wasser:

0.1599 g Tl_2O_3 und 0.2331 g TlJ = 0.1493 g Tl_2O

und 0.5134 g lieferten bei der Zersetzung durch kaltes Wasser:

0.2673 g Tl_2O_3 und 0.3847 g TlJ = 0.2464 g Tl_2O.

Das neue schwarze Oxyd wird also durch Wasser, auch schon in der Kälte, glatt in wasserfreies unlösliches krystallines Thallioxyd und in wasserlösliches Thallohydroxyd gespalten. Und zwar stehen, wie die quantitative Untersuchung dieses Vorganges beweist, die beiden Oxydationsstufen des Thalliums in dem schwarzen Oxyd im Verhältnis von 1:1. Denn nach der Berechnung müssen bei der Zerlegung einer Verbindung $Tl_4O_4 = Tl_2O_3 . Tl_2O$ in ihre Komponenten 51.82 % Tl_2O_3 und 48.18 % Tl_2O gebildet werden; und gefunden wurden in Übereinstimmung damit 51.73 bzw. 52.06 % Tl_2O_3 und 48.30 bzw. 47.99 % Tl_2O.

Aus der Art und dem Verlauf der Reaktion des neuen schwarzen Oxyds mit Wasser, sowie des weiteren aus der Tatsache, dafs dabei weder Sauerstoff noch Hydroperoxyd auftreten, geht deutlich hervor, dafs in der schwarzen Verbindung kein höheres Oxyd des Thalliums vorliegt, was ja zuerst auf Grund der Bildungsweise und Unbeständigkeit wohl vermutet werden konnte.

Ebenso läfst namentlich der Umstand, dafs schon kaltes Wasser aus dem neuen Oxyd ganz glatt Thallohydroxyd herauslöst und krystallines wasserfreies Thallioxyd zurückläfst, es nicht zu, das schwarze Oxyd als das Monoxyd eines zweiwertigen Thalliums ($Tl = O$) oder als ein Thallothallit (einen Fall innerer Salzbildung) $Tl_2O_2 = Tl^{III}\langle{}^{O}_{O}\rangle Tl^{I}$ anzusehen.

So ergibt sich denn aus dieser Untersuchung der Reaktion mit Wasser als wahrscheinlichste Konstitutionsformel für das neue Oxyd $Tl_4O_4 = Tl_2O_3 . Tl_2O$.

5. Einwirkung von verdünnten Säuren auf das neue Oxyd.

Ein gleichlautendes Resultat ergab sich bei dem Studium der Einwirkung verdünnter Säuren. Verdünnte Schwefelsäure färbt das schwarze Oxyd sofort braun. Erwärmt man gelinde, so entsteht bald eine farblose klare Lösung, in der sich durch qualitative Reaktionen Thalli- und Thalloionen nebeneinander nachweisen lassen.

Ganz analog wirkt verdünnte Salpetersäure.

Eine Abspaltung von Sauerstoff oder Hydroperoxyd war auch hier nicht zu beobachten.

Die Reaktion mit Säuren wurde ebenfalls quantitativ verfolgt, um das Verhältnis von einwertigem zu dreiwertigem Thallium in der mineralsauren Lösung zu erfahren.

Dazu wurde eine abgewogene Menge frisch dargestellten schwarzen Oxyds mit 10 $^0/_0$iger Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung vorsichtig mit reinem krystallisierten Natriumcarbonat neutralisiert und erst dann bei Zimmertemperatur mit überschüssiger 10 $^0/_0$iger wässeriger Ammoniaklösung versetzt.

(Es ist nämlich nicht angängig, wie schon R. J. Meyer[1] gezeigt hat, bei der quantitativen Bestimmung von Thallisalz in mineralsaurer Lösung direkt mit Ammoniak das Thallioxydhydrat zu fällen, weil unter diesen Umständen, nämlich in saurer Lösung, analog wie

[1] R. J. Meyer, *Z. anorg. Chem.* 24 (1900), 364.

beim Magnesium infolge gebildeten Ammoniumsalzes nur unvollständige Fällung des Thallioxydhydrates stattfindet.) Dabei fällt schleimiges braunes Thallioxydhydrat aus, das nun mit der Fällungsflüssigkeit zusammen eine Stunde lang zum Sieden erhitzt wird, wobei sich der Niederschlag infolge Wasserverlustes dunkler färbt und eine mehr körnige zum Filtrieren geeignetere Form annimmt.

Nach vollständigem Erkalten und klarem Absitzen des Niederschlages wurde durch ein im Luftbad bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes gehärtetes Filter filtriert, mit Wasser von Zimmertemperatur ausgewaschen, und dann im Luftbad bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Im Filtrat wurde nach dem Wegdampfen des Ammoniaks das einwertige Thallium als Jodür bestimmt. In ganz analoger Weise wurden auch die quantitativen Versuche mit Salpetersäure ausgeführt.

Die Ergebnisse sind folgende:

Bei der Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure gaben:

1. 0.5986 g des neuen Oxyds 0.3124 g Tl_2O_3 und 0.4495 g TlJ.
2. 0.3940 g „ „ „ 0.2053 g Tl_2O_3 „ 0.2969 g TlJ.

Bei der Zersetzunz durch verdünnte Salpetersäure gaben:

3. 0.4773 g des neuen Oxyds 0.2492 g Tl_2O_3 und 0.3576 g TlJ

Für die Zersetzung einer Verbindung

$Tl_4O_4 = Tl_2O_3.Tl_2O$ berechnet:	Gefunden:		
51.82 % Tl_2O_3	1. 52.19	2. 52.10	3. 52.21
48.18 % Tl_2O	1. 48.09	2. 48.27	3. 47.98.

Auch diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Formel eines Thalliumoxydoxyduls $Tl_4O_4 = Tl_2O_3.Tl_2O$ für das neue Oxyd.

Salzsäure verwandelt das schwarze Oxyd in eine gelbe Substanz, wahrscheinlich ein Thalliumchloridchlorür. Eine Chlorentwickelung, die erwartet werden müfste, wenn das neue Oxyd einer höheren Oxydationsstufe des Thalliums angehörte, trat nicht auf dabei.

6. Verhalten des neuen Oxyds beim Liegen an der Luft.

Läfst man das frisch dargestellte schwarze Oxyd einige Stunden lang an der Luft liegen, so färbt es sich allmählich bräunlich. Gleichzeitig tritt eine Gewichtszunahme auf. Die Belichtung beeinflufst diesen Vorgang nicht merklich, der durch nachfolgende Versuche vollständig aufgeklärt wurde.

1. 1.3428 g des neuen schwarzen Oxyds blieben im Dunkeln in einer offenen Platinschale vor Staub geschützt an der Luft stehen.

Sie wurden wiederholt frisch zerrieben und umgerührt, um eventuell noch unverändert gebliebene Teile mit der Luft in Berührung zu bringen.

2. In einem anderen Versuche wurden 1.2364 g des schwarzen Oxyds ebenso behandelt, aber in einer Glasschale am Licht.

Nach 48stündigem Aufenthalt an der Luft veränderten sich in beiden Fällen Gewicht und Aussehen nicht mehr. Die dann erreichte Gewichtszunahme betrug im ersten Falle 0.0635 g = 4.73 % und im zweiten 0.0569 = 4.60 %. Das Nächstliegende wäre nun entschieden, diese Gewichtszunahme an der Luft durch eine Wasseranziehung zu erklären und sich damit zu beruhigen. Ich hielt es aber doch für richtiger, zu prüfen, ob diese Annahme richtig ist. Zu dem Ende wurden die an der Luft gewichtskonstant gewordenen Proben unter vermindertem Druck über frischem Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei dieser Behandlung ging nun allerdings das Gewicht wieder zurück, aber nur um einen Bruchteil der an der Luft eingetretenen Gewichtszunahme.

Nämlich die Probe 1. nahm ab um 0.0059 g = 0.41 % und die Probe 2. um 0.0034 g = 0.27 %. Unter der zulässigen Annahme, daſs das an der Luft aufgenommene Wasser über Phosphorpentoxyd unter vermindertem Druck wieder vollständig entfernt wird, ergibt sich daraus, daſs die Wasseranziehung bei der sich durch Gewichtszunahme und Farbenwechsel verratenden Änderung, welche das schwarze Oxyd beim Liegen an der Luft erleidet, nur eine unwesentliche Rolle spielt. Es bleibt noch eine Gewichtszunahme zu erklären, die in Versuch 1. 0.0576 g = 4.29 % und in Versuch 2. 0.0535 g = 4.33 % beträgt.

Einen Anhaltspunkt zur Beantwortung der Frage, auf welchen Ursachen denn wohl diese Gewichtszunahme beruhen könne, lieferte das unter 4. studierte Verhalten des neuen Oxyds gegen Wasser. Dabei hatte sich ja ergeben, daſs das neue Oxyd Thalliumoxydul enthält oder doch sehr leicht bildet. Da nun bekanntlich das Thalliumoxydul in seinen stark basischen Eigenschaften den Alkalioxyden ähnelt, so liegt die Vermutung nahe, daſs es beim Liegen des schwarzen Oxyds an der Luft Kohlendioxyd anzieht und in Thallocarbonat übergeht, und daſs auf dieser Carbonatbildung die Gewichtszunahme beruht.

Eine qualitative Untersuchung bestätigte diese Annahme. Der aus dem schwarzen Oxyd an der Luft entstandene bräunliche Körper entwickelt nämlich beim Übergieſsen mit verdünnten Säuren Kohlendioxyd, das durch Trübung von Kalkwasser identifiziert wurde;

ferner hinterläfst der wässerige Auszug desselben Körpers bei dem Eindunsten farblose Krystalle in Gestalt feiner Nadeln, die in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich sind, mit verdünnten Säuren Kohlendioxyd abgeben, und sich so als Thallocarbonat zu erkennen geben.

Nimmt man nun auf Grund der Ergebnisse dieser qualitativen Versuche an, dafs die Gewichtszunahme, welche das schwarze Oxyd bei dem Liegen an der Luft erleidet, auf einer Anziehung von Kohlendioxyd aus der Luft und Bildung von Thallocarbonat beruht, so mufs die dabei aus dem schwarzen Oxyd entstandene bräunliche Substanz die Zusammensetzung $Tl_2O_3.Tl_2CO_3$ besitzen, wenn die durch die bisherigen Versuche für das neue Oxyd wahrscheinlich gemachte Formel eines Thalliumoxydoxyduls $Tl_4O_4 = Tl_2O_3 . Tl_2O$ richtig ist. Die endgültige Entscheidung der Frage nach der Zusammensetzung der bräunlich gefärbten Substanz ist also in zweifacher Beziehung erwünscht. Sie mufste durch eine quantitative Kohlendioxydbestimmung erbracht werden.

Diese Bestimmung wurde nun an zwei abgewogenen Proben der bräunlichen Substanz, die vorher über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war, in der Art vorgenommen, dafs sie in einem Jenenser Kölbchen mit überschüssiger 30 %iger Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung erwärmt wurden und das dabei entwickelte Kohlendioxydgas mit Hilfe eines reinen Luftstromes durch Trockenmittel hindurch in einen Kohlendioxydabsorptionsapparat getrieben und gewogen wurde. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens und der dabei verwendeten Apparatur sei auf die von Jannasch[1] angegebene Methode verwiesen, die sich durchaus bewährte. Die Resultate waren folgende:

1. 0.4974 g Substanz gaben 0.0230 g CO_2.
2. 0.4714 g „ „ 0.0217 g CO_2.

Berechneter CO_2-Gehalt für $Tl_2O_3.Tl_2CO_3$: 4,76 %.
Gefunden: 1. 4.62 %. 2. 4.60 %.

Dadurch werden also die beiden obigen Annahmen aufs beste bestätigt.

Nachdem so festgestellt ist, dafs die Gewichtszunahme, die das schwarze Oxyd bei dem Liegen an der Luft erleidet, durch Kohlendioxydaufnahme bewirkt wird und dafs dabei als Endprodukt ein Körper von der Zusammensetzung $Tl_2CO_3.Tl_2O_3$ entsteht, bedarf

[1] P. Jannasch, Leitfaden d. Gewichtsanalyse (1897), S. 22.

ch ein scheinbarer Widerspruch gegen diesen Befund der Aufкrung. Nehmen wir nämlich, was ja durch alle bisherigen Erbnisse gerechtfertigt wird, als Formel des neuen Oxyds Tl_4O_4 = $_2O_3.Tl_2O$ an, so mufs dieses bei dem quantitativen Übergang in $_2O_3.Tl_2CO_3$ nach der Berechnung eine Gewichtszunahme von 5.00 % leiden.

Tatsächlich beobachtet wurden aber nur 4.29 % und 4.33 %, so immer weniger als die Theorie verlangt. Die Vermutung liegt ın nahe, dafs die Ursache dieser Differenz darin zu suchen ist, fs das zu den Gewichtszunahmeversuchen benutzte schwarze Oxyd auch schon vorher, bei der Darstellung und bei den Wägungen, ııge Zeit mit der Luft in Berührung gewesen ist und dabei vielcht schon etwas Kohlendioxyd aufgenommen hat.

Folgende direkte Kohlendioxydbestimmung in einer Probe frisch rgestellten schwarzen Oxyds, wie es für die Gewichtszunahmersuche an der Luft verwendet worden war, erweist die Richtigkeit ser Vermutung:

0.3832 g des schwarzen Oxyds gaben nämlich 0.0019 g CO_2 = 19 %.

Denn addiert man diese schon vor dem Versuch in dem schwarzen yd enthaltene Menge Kohlendioxyd zu derjenigen, die dann beim egen an der Luft noch aufgenommen wurde, so ist jetzt die Überıstimmung zwischen dem von der Theorie verlangten und dem fundenen Wert vollkommen befriedigend.

Kohlendioxydaufnahme, berechnet für die Reaktion $[Tl_2O_3.Tl_2O]$ $CO_2 = Tl_2O_3 + Tl_2CO_3$: 5.00 %.

Gefunden: 1. 4.78 %; 2. 4.82 %.

Dafs die Zusammensetzung der bräunlichgefärbten Substanz, beim Liegen des neuen schwarzen Oxyds an der Luft entsteht, rklich $Tl_2O_3.Tl_2CO_3$ ist, wie aus den Kohlendioxydbestimmungen schlossen wurde, wird durch folgenden quantitativen Zersetzungsrsuch mit Wasser erneut bestätigt.

Diese Zersetzung durch Wasser wurde im allgemeinen analog rchgeführt, wie unter 4. beschrieben ist; nur wurde hier das ltrat von Thallioxyd nicht auf Thalliumjodür verarbeitet, sondern einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und danach s zur Gewichtskonstanz bei 110° im Luftbad getrocknet und als $_2CO_3$ gewogen. Das Resultat war folgendes:

0.3886 g der bräunlichen Substanz lieferten bei der Zersetzung ırch Wasser 0.1941 g Tl_2O_3 und 0.1959 g Tl_2CO_3.

Berechnet für $Tl_2O_3.Tl_2CO_3$: 49.36 % Tl_2O_3 und 50.64 % Tl_2CO_3.
Gefunden: 49.95 % Tl_2O_3 und 50.41 % Tl_2CO_3.

7. Einwirkung von Sauerstoff auf das neue Oxyd.

Bei den Versuchen über die quantitative Zersetzung des neuen Oxyds durch Wasser und verdünnte Säuren wurde beobachtet, daſs Proben des schwarzen Oxyds, die nicht sofort nach der Darstellung, sondern erst nach längerem Stehen über Ätzkali verwendet wurden, mehr Thallioxyd lieferten als dem sonst festgestellten Verhältnis von $Tl^{III}:Tl^{I} = 1:1$ in dem schwarzen Oxyd entspricht.

Z. B. 0.3940 g eines frisch dargestellten schwarzen Oxyds gaben, wie Versuch 2. im Abschnitt 5 zeigt, bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure 52.10 % Tl_2O_3 und 48.27 % Tl_2O. Andere 0.4218 g desselben schwarzen Oxyds blieben nun drei Wochen lang über Ätzkali in einem Exsiccator stehen. Ihr Gewicht nahm dabei zu um 0.0024 g. Dieses schwarze Oxyd enthielt nun, wie eine analog durchgeführte Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure zeigte, 0.2516 g = 59.65 % Tl_2O_3. Der prozentuale Gehalt an Thallioxyd hat also bei dem Stehen über Ätzkali gegenüber dem für die Formel $Tl_2O_3.Tl_2O$ berechneten von 51.82 % um 7.83 % zugenommen.

Die einfachste Erklärung dafür ist die, daſs das schwarze Oxyd in der kohlendioxydfreien Atmosphäre über Ätzkali Sauerstoff aufgenommen hat. Und die beobachteten Zahlen stimmen mit dieser Auffassung vorzüglich überein. Denn das schwarze Oxyd hatte, wie gesagt, bei dem Stehen über Ätzkali merkwürdigerweise 0.0024 g an Gewicht zugenommen. Nimmt man nun an, daſs diese Gewichtszunahme von aufgenommenem Sauerstoff herrührt, so muſste der Gehalt an Thallioxyd durch eine solche Addition von 0.0024 g Sauerstoff der Berechnung nach um 8.10 % wachsen. Und gefunden wurde in Übereinstimmung damit eine Zunahme des Thallioxydgehalts um 7.83 %.

Zur Sicherstellung dieser überraschenden und interessanten Beobachtung wurde folgender quantitative Versuch angestellt:

1.2440 g und 1.1651 g frisch dargestellten schwarzen Oxyds wurden in zwei geräumigen Porzellanschiffchen in dünner Schicht ausgebreitet. Die Schiffchen kamen dann in ein Glasrohr, durch das ein Strom von Sauerstoff geleitet wurde, der aus Kaliumchlorat und Eisenoxyd gewonnen und mit Kalilauge gewaschen war. Schon nach wenigen Stunden war eine deutliche Bräunung des Oxyds sichtbar, die mit Gewichtszunahme verbunden war. Nach 48stün-

digem Aufenthalt im Sauerstoffstrom blieben Gewicht und Aussehen unverändert. Das eine der Schiffchen blieb nun vor Staub geschützt längere Zeit (24 Stunden) an der Luft stehen. Aber sein Gewicht änderte sich nicht dabei. Das schwarze Oxyd verliert also durch die Einwirkung von Sauerstoff seine Fähigkeit, Kohlendioxyd auszuziehen. Oder mit anderen Worten, es enthält kein Thalliumoxydul mehr, auf dessen Anwesenheit ja die Eigenschaft des schwarzen Oxyds, Kohlendioxyd aufzunehmen, beruht. Das Thalliumoxydul ist eben durch den Sauerstoff in Thalliumoxyd verwandelt worden.

Die Gewichtszunahme im Sauerstoffstrom betrug:

Für das Schiffchen I mit 1.2440 g Oxyd 0.0336 g = 2.68 %
und für das „ II „ 1.1651 g „ 0.0315 g = 2.70 %.

Von diesen Gewichtszunahmen waren 0.0033 g = 0.26 % bei I und 0.0024 g = 0.20 % bei II durch Wasseranziehung verursacht, da um soviel die Gewichte der beiden Schiffchen beim Trocknen bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd wieder zurückgingen. Es verbleibt also eine auf Sauerstoffanlagerung beruhende Gewichtsvermehrung von 0.0303 g = 2.42 % in I und 0.0291 g = 2.49 % in II.

Theoretisch müfste [$Tl_2O_3.Tl_2O$], wenn sein gesamtes Thalliumoxydul durch Sauerstoffaufnahme zu Thalliumoxyd oxydiert wird, eine Gewichtszunahme von 3.64 % erfahren. Im Versuche beobachtet wurde aber nur eine solche von 2.42 bzw. 2.49 %. Dieser Widerspruch erklärt sich dadurch, dafs das schwarze Oxyd, wie wir unter 6. gesehen haben, bei der Darstellung und bei den Wägungen, wo es mit der Luft in Berührung kommt, Kohlendioxyd anzieht, wodurch ein Teil des Thalliumoxyduls in Form von Thallocarbonat festgelegt wird, so dafs es nicht mehr mit Sauerstoff reagieren kann. Dafs diese Erklärung der beobachteten Abweichung richtig ist, wurde durch folgende direkte Kohlendioxydbestimmung in dem mit Sauerstoff behandelten schwarzen Oxyd erwiesen:

0.4176 g des mit Sauerstoff behandelten schwarzen Oxyds lieferten nämlich dabei 0.0061 g CO_2. Dem entsprechen 0.0649 g = 15.54 % Tl_2CO_3. Folglich enthält das Sauerstoffeinwirkungsprodukt 0.4176 g — 0.0649 g = 0.3527 g = 84.46 % Tl_2O_3. Da nun im unveränderten frischen schwarzen Oxyd nach den früheren übereinstimmenden Messungen nur 51.82 % Tl_2O_3 enthalten sind, so hat sich also im Sauerstoffstrom der Gehalt an Thallioxyd um 32.64 % vermehrt.

Ist das richtig, so verlangt die Berechnung eine prozentuale Sauerstoffaufnahme von 2.29 %. Und gefunden wurde in Übereinstimmung damit eine solche von 2.42 % bzw. 2.49 %.

Schliefslich wurden noch 0.2854 g des im Sauerstoffstrom aus dem schwarzen Oxyd entstandenen Produktes einer quantitativen Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure unterworfen, deren Ergebnis gleichfalls die eben angeführten Resultate bestätigte. Denn hierbei wurden in dem alles Thallosalz enthaltenden Filtrat von dem gefällten Thallioxydhydrat 0.0631 g TlJ gefunden. Diesen entsprechen 0.0404 g Tl_2O = 14.15 % Tl_2O. Da nun im frischen unveränderten schwarzen Oxyd 48.18 % Tl_2O enthalten sind, so hat also im Sauerstoffstrom der Gehalt an Thalliumoxydul um 34.03 % abgenommen. Das heifst diese Menge Thalliumoxydul ist dabei zu Thalliumoxyd oxydiert worden. Dafür ist der Berechnung zufolge eine prozentuale Sauerstoffanlagerung von 2.57 % erforderlich, die mit der tatsächlich beobachteten von 2.42 % bzw. 2.49 % in Einklang steht.

Auch die oben aufgestellte und durch eine direkte Kohlendioxydbestimmung gestützte Behauptung, dafs das in einem erschöpfend mit Sauerstoff behandelten schwarzen Oxyd noch enthaltene einwertige Thallium in Form von Thallocarbonat festgelegt ist, wird durch diese quantitative Zersetzung mit Schwefelsäure erneut bestätigt. Denn danach entsprechen den 0.0631 g gefundenen Thalliumjodürs 0.0446 g = 15.63 % Thallocarbonat, womit die oben auf ganz anderem Wege, nämlich durch direkte Kohlendioxydmessung, erhaltene Zahl von 15.54 % vorzüglich übereinstimmt.

Damit dürfte endgültig erwiesen sein, dafs das gesamte in dem neuen Thallithallooxyd enthaltene Thalliumoxydul durch Einwirkung von Sauerstoff in Thallioxyd übergeht.

Ebenso wie reiner Sauerstoff wirkt, wie schon oben erwähnt, auch der durch Stickstoff verdünnte Sauerstoff kohlendioxydfreier Luft.

Schliefslich sei noch bemerkt, dafs sowohl Sauerstoff wie auch Kohlendioxyd nach scharfer Trocknung nur sehr langsam und unvollkommen mit dem neuen Oxyd reagieren.

Die beste Art, das Thalliumoxydoxydul möglichst unzersetzt längere Zeit zu erhalten, besteht darin, es im Vakuum über Natronkalk aufzubewahren. So behandelt nahmen 2 g des neuen Oxyds in 7 Tagen nur um 0.001 g = 0.05 % an Gewicht zu.

München, Chem. Laboratorium des Mineralog. Instituts, Februar 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1908.

Die Reduktion der Vanadinsäure durch Zink und Magnesium.

Von

F. A. Gooch und Graham Edgar.[1]

Eine neuerdings von B. Glasmann[2] vorgeschlagene Methode zur Bestimmung von Vanadinsäure und Molybdänsäure nebeneinander beruht auf der Verschiedenheit der Einwirkung von Zink und Magnesium auf die erstere, und auf der gleichartigen Einwirkung dieser Metalle auf die letztere Säure in Gegenwart von Salzsäure. Die Methode besteht im wesentlichen darin, dafs man den einen von zwei aliquoten Teilen der Vanadat-Molybdatlösung 1 oder $1^1/_2$ Stunden in einem mit Bunsenventil geschlossenen Kolben mit Zink und Salzsäure unter schwachem Erwärmen reduziert, und den anderen mit Magnesium und Chlorwasserstoffsäure behandelt; sodann die Kolben öffnet, den Inhalt derselben in eine Porzellanschale von 500 ccm giefst, welche eine Lösung von 10 g Mangansulfat in 300 ccm luftfreiem heifsem Wasser enthält und unter tüchtigem Rühren mit Permanganat titriert. Die zur Titration der Flüssigkeit aus dem ersten Kolben verwendete Permanganatmenge dient nach der Voraussetzung dazu, das Molybdän aus Mo_2O_3 in MoO_3 und das Vanadin aus V_2O_2 in V_2O_5 überzuführen. Die für die Titration der Flüssigkeit aus dem zweiten Kolben verbrauchte Permanganatmenge zeigt nach der Annahme des Verfassers die Überführung von Mo_2O_3 in MoO_3 und von V_2O_3 in V_2O_5 an. Die Differenzen zwischen den Permanganatmengen bei den beiden Titrationen sollen der Oxydation von $V_2O_2 : V_2O_3$ entsprechen, und so die Menge des ursprünglich in der Lösung vorhandenen V_2O_5 berechnen lassen. Wenn man diese Menge V_2O_5 bestimmt hat, so ist die ursprünglich in der Lösung vorhandene Menge MoO_3 leicht aus der in einer der beiden Titrationen verbrauchten Permanganatmenge zu berechnen.

[1] Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38, 600.

Es ist klar, dafs der Wert der Methode hauptsächlich von dem Grade der Sicherheit abhängt, womit Vanadinsäure durch Magnesium zu V_2O_3 reduziert werden kann, und in der Form V_2O_3 verbleibt, wenn die mit Zink behandelte Lösung der Luft ausgesetzt wird.

Über die Reduktion der Vanadinsäure durch Magnesium in Gegenwart von Salzsäure führt GLASMANN die Daten und Resultate von drei Versuchen an.[1] Von diesen sind zwei in ziemlicher Übereinstimmung mit der Hypothese, das Ergebnis des dritten Versuches ist jedoch leider mit einem Fehler von 10 % behaftet, der entweder als Druck- oder als Rechenfehler zu betrachten ist. Es ist gleichfalls von Interesse festzustellen, dafs auch bei ROSCOES Untersuchung[2] über das Verhalten der Vanadinsäure in Gegenwart von Magnesium und Schwefelsäure, auf die GLASMANN sich bezieht, die Änderung im Grade der Reduktion beträchtlich ist und sich auf mehr als 2 % beläuft.

Bei der Behandlung von Vanadinsäure mit Zink erhielt ROSCOE, wie seine Versuche zeigen, eine Reduktion bis etwa zu V_2O_2, aber auch hier traten Schwankungen bis zu 3 % auf; aufserdem ist wohl bekannt, dafs die Oxydation von derartig reduzierten Lösungen sehr schnell erfolgt, und schliefslich zu der Oxydationsstufe V_2O_4 führt.[3] Ob die Reduktionen regelmäfsig gestaltet werden können, und ob die Einwirkung der Luft so zu vermindern ist, dafs sie die analytischen Resultate nach GLASMANNS Methode nicht schädigt, sind Fragen der experimentellen Untersuchung. Nach GLASMANNS Ergebnissen bei diesen Versuchen scheint die Störung merklich zu sein, aber auch hier sind die berechneten Ergebnisse nicht in vollständiger Übereinstimmung mit den gedruckten Daten.[4]

Es schien deswegen wünschenswert zu sein, die Genauigkeit, mit der man unter den Bedingungen der Analyse die Reduktion der Vanadinsäure durch Magnesium und Zink ausführen kann, näher zu prüfen.

Reduktion durch Magnesium.

Teile einer Natriumvanadatlösung, deren Gehalt nach dem sehr genauen Verfahren von HOLVERSCHEIT[5] festgestellt war, wurden in

[1] Titrationstabelle II, l. c.
[2] *Ann. Chem.*, Suppl. **6** (1868), 77.
[3] ROSCOE, l. c.; GOOCH und GILBERT, *Amer. Journ. Sci. (Sill.)* **15**, **390**.
[4] Titrationstabelle I, l. c.
[5] Inauguraldissertation, Berlin 1890.

Gegenwart von Chlorwasserstoffsäuren oder Schwefelsäuren mit Magnesium reduziert.

Bei allen Versuchen der Tabelle 1 A führten wir die Reduktion durch Magnesium in einem mit Trichter verschlossenen Kolben aus, wobei die Salzsäure nach und nach hinzugefügt wurde, um die Reaktion zu mäfsigen. Nach vollständigem Verbrauch des Magnesiums wurde der Inhalt des Kolbens zu 800 ccm ausgekochtem Wasser, die 1 g Mangansulfat und 2 ccm Schwefelsäure enthielten, gegeben, und die Titration mit annähernd $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganatlösung ausgeführt. Die Bedingungen dieses Versuches waren in bezug auf Reagentien und Zeit der Einwirkung im wesentlichen dieselben wie bei Glasmanns Verfahren.

Bei den in Tabelle 1 unter B zusammengestellten Versuchen wurde die Arbeitsweise so geändert, dafs eine langsame und längere Reaktion stattfand, wobei beabsichtigt war, eine bessere Berührung der Vanadinlösung mit dem vom entwickelten Wasserstoff eingehüllten Magnesium herbeizuführen. Die Reduktion erfolgte in einem verschlossenen Kolben, der mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung stand, so dafs während der Reduktion eine Wasserstoffatmosphäre vorhanden war; aufserdem war ein Scheidetrichter angebracht, durch den von Zeit zu Zeit, wie es sich bei der lange dauernden Reaktion erforderlich erwies, kleine Mengen Schwefelsäure zugelassen werden konnten, so dafs die Wasserstoffentwickelung niemals so stark war, dafs das Magnesium auf der Flüssigkeit schwamm.

Die Versuche aus Tabelle 1 unter C wurden ausgeführt, um den Einflufs von Magnesium in Form eines schweren Amalgams zu prüfen. Ungefähr 2 g Magnesium wurden unter Erhitzung in einem Überschufs von Quecksilber gelöst und das so erhaltene flüssige Amalgam als Reduktionsmittel für die Vanadinsäure in schwefelsaurer Lösung benutzt. Nach Beendigung der Einwirkung, die ohne Erwärmung verlief, und nach 10 Minuten vollendet war, wurde die deutlich violette Lösung abgegossen, von dem Quecksilber unter sorgfältigem Auswaschen abfiltriert und mit Kaliumpermanganat titriert. Besondere Blindversuche hatten gezeigt, dafs für die angewendete Amalgammenge etwas Quecksilber in Lösung geht, und zwar so viel, dafs dadurch 0.7 ccm Permanganat verbraucht werden. Deswegen wurde diese Menge von dem Gesamtverbrauch bei jedem Versuch abgezogen, bevor man den Reduktionsgrad der Vanadinsäure berechnete.

Tabelle 1.

Dauer der Reaktion	Magnesium-metall in g	KMnO$_4$ $^1/_{10}$ n. × 1.052 in ccm	V_2O_5, angew. als $NaVO_3$ in g	V_2O_5, ber. aus der Oxydation von V_2O_2 in g	Fehler, bezogen auf V_2O_5 in g	V_2O_5 reduziert zu V_2O_3 in g	V_2O_5 reduziert zu V_2O_2 in g
A. Reduziert mit Magnesium und Chlorwasserstoffsäure.							
1^h	4.0	26.05	0.1144	0.1249	+0.0105	0.0934	0.0210
1^h	4.0	26.2	0.1144	0.1257	+0.0113	0.0918	0.0226
1$^1/_2$^{h}	4.0	27.1	0.1144	0.1300	+0.0156	0.0834	0.0312
1$^1/_2$^{h}	4.0	28.3	0.1144	0.1357	+0.0213	0.0718	0.0426
B. Reduziert durch Magnesium und Schwefelsäure.							
8^h	4.0	24.1	0.1144	0.1156	+0.0012	0.1120	0.0024
8^h	4.0	23.8	0.1144	0.1142	−0.0002	—	—
8^h	4.0	25.2	0.1144	0.1208	+0.0064	0.1015	0.0129
8^h	4.0	25.4	0.1144	0.1218	+0.0074	0.0996	0.0143
16^h	8.0	26.5	0.1144	0.1271	+0.0127	0.0890	0.0254
16^h	8.0	26.1	0.1144	0.1252	+0.0108	0.0928	0.0216
20^h	12.0	26.8	0.1144	0.1285	+0.0141	0.0861	0.0283
C. Reduziert durch Magnesium-Amalgam und Schwefelsäure.				Ber. aus V_2O_3			
10′	2.0	32.1	0.1144	0.1027	−0.0117	0.0353	0.0791
10′	2.0	33.4	0.1144	0.1068	−0.0076	0.0228	0.0916
10′	2.0	34.1	0.1144	0.1090	−0.0054	0.0161	0.0983
10′	2.0	32.4	0.1144	0.1034	−0.0110	0.0329	0.0815
10′	2.0	33.1	0.1144	0.1054	−0.0090	0.0269	0.0875
10′	2.0	33.6	0.1144	0.1075	−0.0069	0.0208	0.0936

Aus diesen Resultaten ergibt sich, daſs der Grad, bis zu dem Vanadinsäure in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure reduziert werden kann, Schwankungen unterliegt, die von schwer kontrollierbaren Verhältnissen abhängen. Mit Magnesiumamalgam geht die Reduktion glatt von statten und kommt mehr oder weniger bis zu der Stufe V_2O_2.

Offenbar kann unter den von uns angewendeten Bedingungen die Reduktion durch Magnesium nicht als guter analytischer Prozeſs Anwendung finden.

Reduktion durch Zink.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Reduktion von Vanadinsäure durch Zink zusammengestellt. Die Einzelheiten der Ver-

suche über die Reduktion mit Zink und Salzsäure sind unter A, die Versuche mit Zink- und Schwefelsäure unter B, und die Daten der Versuche mit dem Jonesreduktor[1] unter C zusammengestellt. Der Reduktor bestand aus einer Säule von amalgamiertem Zink von 40 cm Länge und 2 cm Durchmesser. Bei allen Versuchen erfolgte die Titration direkt in Luft mit einer annähernd $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganatlösung. Die Menge V_2O_5 ist berechnet unter der Annahme, daſs die Reduktion bis zu V_2O_2 fortschreitet.

Tabelle 2.

Nr. des Versuches	$KMnO_4$ in ccm	V_2O_5, angew. als $NaNO_3$ in g	V_2O_5, berechnet aus der Oxydation von V_2O_2 in g	Fehler, bezog. auf V_2O_5 in g
		A Reduziert im Kolben mit Zink und Salzsäure.		
	$^1/_{10}$ n. × 1.095			
1	35.0	0.1235	0.1166	−0.0069
2	35.85	0.1235	0.1194	−0.0041
3	34.9	0.1235	0.1163	−0.0072
		B Reduziert im Kolben mit Zink und Schwefelsäure.		
	$^1/_{10}$ n. × 1.0956			
4	36.3	0.1235	0.1203	−0.0032
5	36.4	0.1235	0.1209	−0.0026
6	36.2	0.1235	0.1213	−0.0022
7	36.05	0.1235	0.1206	−0.0029
8	36.1	0.1235	0.1201	−0.0034
9	35.68	0.1235	0.1188	−0.0047
10	34.8	0.1235	0.1159	−0.0076
		C Reduziert durch eine Säule von amalgamiertem Zink.		
	$^1/_{10}$ n. × 1.052			
11	42.4	0.1381	0.1356	−0.0025
12	42.7	0.1381	0.1366	−0.0015
13	42.2	0.1381	0.1350	−0.0031
14	42.5	0.1381	0.1359	−0.0022

Bemerkungen: Nr. 1—3 in eine Schale gegossen und in Gegenwart von $MnSO_4$ titriert. Nr. 4—8 im Reduktionskolben titriert. Nr. 9 zur Titration in eine Schale gegossen. Nr. 10 blieb 20 Minuten in der Schale stehen. Nr. 11 bis 14 im Aufnahmegefäſs unter Luftzutritt titriert.

Aus den Ergebnissen der Tabelle 2 ersieht man, daſs in keinem Falle die Oxydationsstufe des Reduktionsproduktes der Vanadin-

[1] „The chemical Analysis of Iron", Blair, 6. Aufl., p. 225.

säure, einerlei ob die Reduktion mit Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure in einem Kolben, oder mit amalgamiertem Zink im Reduktor erfolgt ist, genau V_2O_3 entspricht, wenn die Titration in Luft ausgeführt wird. Deswegen machten wir eine Reihe von Versuchen in der Weise, dafs wir die reduzierte Lösung vor der Einwirkung der Luft schützten, bis der höchste Grad der Oxydation erreicht und festgestellt ist, und zwar durch Anwendung eines Verfahrens, das RANDALL[1] für die genaue Titration der in ähnlicher Weise durch eine Säule von amalgamiertem Zink reduzierten Molybdänsäurelösung angewendet hat.[2] Nach diesem Verfahren war die an die Zinksäule angeschlossene Vorlage mit einer Lösung von Ferrialaun beschickt und an der Vorlage wurde schwach gesaugt. Durch die Säule von amalgamiertem Zink wurden nacheinander gegossen: heifses Wasser (100 ccm), 2.5 °/₀ ige Schwefelsäure (100 ccm). die Lösung von Vanadinsäure in 2.5 °/₀ iger Schwefelsäure (125 ccm), und schliefslich heifses Wasser (200 ccm). In die Vorlage wurde zur Entfärbung der Lösung sirupöse Phosphorsäure (4 ccm) gebracht und die Titration fand in der Wärme in gewöhnlicher Weise mit Kaliumpermanganat statt. Tabelle 3 enthält die Ergebnisse dieser Versuche, korrigiert für die Einwirkung des Zinks auf die Reagenzien ohne die Vanadinsäure.

Tabelle 3.

Ferrialaun 10 °/₀ ig. Lsg. in ccm	Sirupöse Phosphors. in ccm	$KMnO_4$ 1/10 n. × 1.052 in ccm	V_2O_5, angew. als $NaVO_3$ in g	V_2O_5, ber. aus d. Oxydation v. V_2O_3 in g	Fehler, bezog. auf V_2O_5 in g
25	5	43.10	0.1381	0.1378	−0.0003
25	5	43.20	0.1381	0.1381	0.0000
25	5	43.30	0.1381	0.1384	+0.0003
25	5	43.28	0.1381	0.1384	+0.0003
25	5	43.32	0.1381	0.1385	+0.0004
15	3	21.60	0.0691	0.0690	−0.0001
15	3	21.62	0.0691	0.0691	0.0000
15	3	21.80	0.0691	0.0696	+0.0005
40	8	64.90	0.2072	0.2075	+0.0003

[1] *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* 24, 313.

[2] Wir sind Herrn Prof. HENRY FAY zu Dank verpflichtet für die Mitteilung, dafs dies Verhalten zur Behandlung reduzierten Molybdänoxyds zuerst vor vielen Jahren von Dr. C. B. DUDLEY ausgearbeitet, aber nie veröffentlicht worden ist.

Die Resultate von Tabelle 3 zeigen klar, dafs durch die Säule n amalgamiertem Zink die Reduktion leicht und schnell zu V_2O_2 ıttfindet und dafs dadurch, dafs man die Oxydationswirkung der ıft durch Ferrisalz in der Vorlage ausschliefst, die Lösung weniger ıpfindlich gegen die Einwirkung der Luft wird, während der chste Grad der Reduktion durch die gebildete Menge Ferrosalz stimmt werden kann. Ein Vergleich dieser Resultate mit denen n Tabelle 2 zeigt mit grofser Sicherheit, dafs eine Lösung, die ınadium in Form von V_2O_2 enthält, auch nicht für Augenblicke r Luft ausgesetzt werden darf, ohne dafs Oxydation eintritt.

Schliefslich ist klar, dafs die Annahmen, worauf GLASMANN sein ərfahren zur Bestimmung von Vanadin- neben Molybdänsäure siert, dafs nämlich in einer mit Magnesium reduzierten Lösung das ınadin ungenau in Form von V_2O_3, und in einer mit Zink reduərten und darauf der Luft ausgesetzten Lösung in Form von O_2 vorhanden sei, unsicher sind.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1908.

Zur Kenntnis der Kupfer-Zinnlegierungen.

Von

O. Sackur und H. Pick.

Durch die Untersuchungen Tammanns, seiner Mitarbeiter und einer grofsen Anzahl anderer Forscher sind unsere Kenntnisse über die Konstitution der Metallegierungen in den letzten Jahren aufserordentlich vermehrt worden. Die Aufnahme des Zustanddiagrammes und der Mikrostruktur gibt Aufschlufs, ob zwei Metalle bei ihrer gegenseitigen Legierung in unverbundenem Zustande bestehen bleiben, ob sie sich zu einer oder mehreren festen Lösungen vermischen oder miteinander chemische Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen bilden. Es konnte festgestellt werden, dafs die Metalle in weitgehendem Mafse befähigt sind gegeneinander chemische Verwandtschaftskräfte zu betätigen, und dafs diese Metallaffinitäten der gesetzmäfsigen Anordnung des periodischen Systems wenigstens bis zu einem gewissen Grade folgen.[1] Zu einer quantitativen Formulierung oder Prüfung dieser Beziehung reichen jedoch die bisher vorliegenden Tatsachen keineswegs aus. Denn sowohl die Schmelzpunktskurve wie die mikroskopische Untersuchung der Legierungen gestatten nur eine Entscheidung, ob bei der prozentischen Veränderung der Metallkombinationen an einem oder mehreren Punkten neue Phasen auftreten, ob also eine chemische Verbindung eintritt oder nicht. Die Gröfse dieser Verwandtschaftskräfte in quantitativem Mafs kann jedoch aus der Existenz oder Nichtexistenz dieser Verbindungen allein nicht erschlossen werden, zu ihrer Messung erweisen sich die zur Untersuchung der Metallegierungen am meisten benutzten Methoden als unzureichend.

Diesem Mangel kann durch die Messung der elektromotorischen

[1] Tammann, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 113.

Kraft, die eine Legierung gegen eine geeignete Salzlösung annimmt, abgeholfen werden.[1] Das Potential z. B. einer Kette:

Kupfer-Zinnlegierung | Zinnsalzlösung | Kupfersalzlösung | Kupfer

mifst die Arbeit, die beim reversiblen Verlauf des stromliefernden Vorganges

$$CuSn + Cu^{\cdot\cdot} = 2Cu + Sn^{\cdot\cdot}$$ [2]

in maximo geleistet werden kann. Durch Vergleich mit der elektromotorischen Kraft des Elementes:

Zinn | Zinnsalzlösung | Kupfersalzlösung | Kupfer,

d. h. mit der maximalen Arbeit der Reaktion

$$Sn + Cu^{\cdot\cdot} = Cu + Sn^{\cdot\cdot},$$

erhält man die maximale Arbeit der Reaktion

$$Cu + Sn = CuSn,$$

und somit nach van't Hoff die Affinität, die die Metalle Kupfer und Zinn zur Bildung der Verbindung CuSn treibt. An Stelle der den beiden Ketten gemeinsamen Elektrode: Kupfersalzlösung | Kupfer kann auch jede andere Vergleichselektrode, also die Kalomel- oder Wasserstoffelektrode benutzt werden.

Da die Messung von Legierungspotentialen aber unter Umständen auf experimentelle Schwierigkeiten führt,[3] so kann sie in vielen Fällen durch die von dem einen von uns mehrfach mit Erfolg benutzte Fällungsmethode ergänzt werden.[4] Schüttelt man eine beliebige Metallsalzlösung mit der zu untersuchenden pulverisierten Legierung, so tritt eine Ausfällung des gelösten Metalles ein, wenn das Potential des unedleren Bestandteiles der Legierung negativer[5]

---

[1] Vergl. z. B. Ostwald, Lehrbuch, 2. Aufl., I, S. 1023 ff. — Herschkowitsch, *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 123. — Haber, *Z. f. Elektrochem.* 8 (1902), 541. — Reinders, *Zeitschr. phys. Chem.* 42 (1902), 225.

[2] Der Einfachheit wegen möge hier die Bildung einer Verbindung in einfachen Atomverhältnissen angenommen werden.

[3] Vergl. z. B. Haber, l. c.

[4] O. Sackur, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte **20** (1904), 512; **22** (1904), 187. 205; **23** (1905), 261; *Z. f. Elektrochem.* **10** (1904), 522; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38**, 2186.

[5] In Übereinstimmung mit den Beschlüssen der Potentialkommission der deutschen Bunsengesellschaft werden die Potentiale der unedlen Metalle als negativ, die der edlen als positiv gegen die Wasserstoffelektrode bezeichnet.

ist als das des gelösten Metalles; ist es positiver, so unterbleibt die Ausfällung. Duich systematische Variation der Lösungen kann man also das Potential der Legierung zwischen zwei Grenzen einschliefsen. Gelingt es eine Metallsalzlösung zu finden, in welcher die Ausfällung des gelösten Metalles seitens der Legierung bei einem endlichen Gleichgewichtszustand Halt macht, so kann man die beim Legieren eingetretene Potentialänderung und dadurch die zwischen den Komponenten herrschenden Affinitätskräfte durch die Analyse der Gleichgewichtslösung quantitativ ermitteln.

Von diesen Gesichtspunkten aus wurde in Fortsetzung der früheren Arbeiten über die Legierungen von Blei und Zinn sowie Kupfer und Zink die Untersuchung der Kupfer-Zinnlegierungen in Angriff genommen. Schüttelt man eine Lösung von Bleichlorid mit metallischem Zinn, so tritt Ausfällung des metallischen Blei und äquivalente Auflösung von Zinn als Stannosalz nur bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand ein, dessen Lage bei 18 und 25° in salzsaurer Lösung durch frühere Versuche festgestellt ist.[1] Wird die Lösung dauernd an Bleichlorid gesättigt gehalten, so ist die Gleichgewichtskonzentration des Zinnchlorürs nur durch die Löslichkeit des Bleichlorids, also durch den Gehalt der Lösung an Cl'-Ionen bestimmt. Schüttelt man die Bleichloridlösung nicht mit reinem Zinn, sondern mit einer Legierung des Zinns mit irgend einem anderen Metall, das edler als Zinn ist und selbst keine Fällung des Bleis veranlafst, so wird die Fällung nur dann zu demselben Gleichgewicht führen wie bei Anwendung des reinen Zinns, wenn die Legierung freies, unverbundenes Zinn enthält. Befindet sich das Zinn aber im Zustande einer an Zinn nicht gesättigten festen Lösung oder einer Verbindung, so wird die Ausfällung des Bleis schon eher Halt machen oder eventuell nahezu ganz ausbleiben. Auf diese Weise war festgestellt worden, dafs in den Legierungen von Blei mit Zinn bis zu einem Gehalt von 3% Sn herab freies unverbundenes Zinn vorhanden ist.

Die Versuche mit den Kupfer-Zinnlegierungen wurden ganz in der früher beschriebenen Weise ausgeführt. Lösungen an Salzsäure verschiedener Konzentration wurden mit überschüssigem festem Bleichlorid und den fein geraspelten Legierungen im Thermostaten bei 25° geschüttelt und nach einem Zeitraum von 1 bis mehreren Tagen analysiert. Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der reinen von Kahlbaum bezogenen Metalle in einem unten ge-

[1] O. Sackur, Arbb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte **20** (1904), 512.

schlossenen Kohlerohr im vertikalen Heräusschen Widerstandsofen hergestellt und jedesmal vor dem Schütteln analysiert. Zur Analyse wurde das Legierungspulver bei den ersten Versuchen in einem Gemisch von Salpeter- und Salzsäure gelöst, darauf das Kupfer durch Natriumsulfidlösung gefällt, von dem gelöst bleibenden Zinn abfiltriert, wiederum in Salpetersäure gelöst und elektrolysiert. Die direkte Behandlung der Legierung mit konzentrierter Salpetersäure führt nicht zu einer quantitativen Trennung von Kupfer und Zinn, da die entstehende Metazinnsäure stets etwas Kupfer zurückhält und auch bei langandauernder Elektrolyse nicht vollständig abgibt. Um das Filtrieren der Natriumsulfidlösung und das langwierige Auswaschen des in Salpetersäure gelösten Kupfersulfids zu umgehen, haben wir später folgende einfachere Analysenmethode mit Erfolg verwendet: die Legierung wird wie oben mit einem Gemisch von Salpetersäure mit wenig Salzsäure gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure eingedampft, bis dicke Schwefelsäurenebel auftreten. Da die Löslichkeit des Chlorwasserstoffes in der heifsen konzentrierten Schwefelsäure aufserordentlich gering ist, so verflüchtigt sich beim Eindampfen die gesamte Salzsäure und die Lösung kann nach dem Aufnehmen mit Wasser auf Kupfer elektrolysiert werden. Bei Anwesenheit von freier Salpetersäure, die die Bildung von Stannosalz an der Kathode verhütet, besteht der kathodische Niederschlag aus reinem Kupfer und ist völlig frei von Zinn. Der Gehalt der Legierung an Zinn wurde aus der Differenz berechnet.

Zur Analyse der Gleichgewichtslösung auf Zinn und Blei wurde das Zinn, das lediglich als Stannosalz vorhanden ist, jodometrisch durch Zusatz überschüssiger Jodlösung und Rücktitration mit Thiosulfat bestimmt. Der Bleigehalt wurde nicht gewichtsanalytisch festgestellt, sondern aus dem nach Volhard titrimetrisch ermittelten Chloridgehalt ($HCl + PbCl_2 + SnCl_2$) berechnet, da ja in den an Bleichlorid gesättigten Lösungen dessen Löslichkeit durch den Gehalt an Chlorionen eindeutig bestimmt ist. Zur Berechnung diente die graphische Interpolation aus der in der früheren Abhandlung erhaltenen Tabelle, die hier nochmals wiedergegeben sei, da die Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte nicht allgemein zugänglich sein dürften.

Die letzte Spalte enthält diejenigen Werte, die aus dem Bleichloridgehalt mit Hilfe der theoretisch abgeleiteten und experimentell bestätigten Gleichgewichtsbedingung

$$C_{SnCl_2} = 3.72\ C_{PbCl_2} - 0.0044$$



Tabelle 1.[1]

Vollständige Analyse von salzsauren, an Bleichlorid gesättigten Lösungen, die mit metallischem Blei und Zinn in Gleichgewicht stehen (25°).
(Die Zahlen bedeuten g-Äquivalente im Liter.)

Cl′	$PbCl_2$	$SnCl_2$ titriert	$SnCl_2$ berechnet
0.342	0.01510	0.0515	0.0517
0.350	0.01470	0.0500	0.0502
0.358	0.01440	0.0493	0.0492
0.359	0.01440	0.0497	0.0492
0.370	0.01402	0.0477	0.0477
0.391	0.01342	0.0455	0.0455
0.407	0.01328	0.0447	0.0450
0.411	0.01305	0.0443	0.0441
0.421	0.01278	0.0432	0.0430
0.428	0.01242	0.0424	0.0420
0.428	0.01256	0.0424	0.0422
0.471	0.01200	0.0398	0.0402
0.471	0.01200	0.0403	0.0402
0.492	0.01175	0.0394	0.0393
0.509	0.01164	0.0389	0.0390
0.538	0.01116	0.0370	0.0371
0.539	0.01116	0.0371	0.0371
0.540	0.01110	0.0372	0.0370
0.553	0.01104	0.0367	0.0366
0.559	0.01092	0.0363	0.0362
0.565	0.01090	0.0363	0.0362

berechnet worden sind. Mit Hilfe der Tabelle kann man daher direkt aus dem titrimetrisch bestimmbaren Cl′-Gehalt diejenige Zinnchloridkonzentration ablesen, bis zu der die Ausfällung von Blei aus an Bleichlorid gesättigten Lösungen durch reines Zinn fortschreitet.

Bei mehrtägigem Schütteln von salzsauren Bleichloridlösungen mit fein geraspelten Kupfer-Zinnlegierungen in Gegenwart von überschüssigem festen Bleichlorid ergab sich, daſs die in Lösung gehende Menge Stannosalz dann genau gleich der aus Tabelle 1 berechneten Stannokonzentration war, wenn die Legierung nicht mehr als 55.9 Gewichtsprozente Kupfer enthielt, daſs also alle Legierungen, die mindestens 44.1 % Gewichtsprozente Zinn besitzen, dieses mindestens zum Teil in freiem, unverbundenen Zustande enthalten.

[1] Arb. aus d. Kaiserl. Gesundheitsamte 22 (1904), 197.

Tabelle 2 enthält die ausführlichen Versuchsergebnisse. Spalte und 2 sind durch Titration erhalten, Spalte 3 und 4 aus Tabelle 1 raphisch interpoliert.

Tabelle 2.

Gewichtsprozent Cu der Legierung	1 Cl′	2 $SnCl_2$	3 $PbCl_2$ berechnet	4 $SnCl_2$ berechnet
19.6	0.422	0.0431	0.0127	0.0483
19.6	0.521	0.0386	0.0113	0.0380
29.0	0.408	0.0451	0.0131	0.0445
29.0	0.508	0.0385	0.0115	0.0385
51.8	0.448	0.0416	0.0122	0.0415
51.8	0.542	0.0369	0.0111	0.0370
52.7	0.392	0.0455	0.0134	0.0457
54.8	0.382	0.0463	0.0137	0.0467
54.8	0.538	0.0372	0.0111	0.0371
55.4	0.532	0.0374	0.0112	0.0374
55.4	0.533	0.0372	0.0112	0.0374
55.4	0.534	0.0372	0.01115	0.0373
55.9	0.446	0.0412	0.0123	0.0416

Bei den kupferreichsten Legierungen dieser Tabelle erreichte die tannokonzentration in der Lösung nur dann den berechneten Wert, enn grofse Mengen der Legierung (etwa 20 g für 200 ccm der ösung) zum Schütteln verwendet wurden. Bei Legierungen, die iehr als 55.9 % Cu enthielten, machte die Sn-Auflösung stets Halt, evor die Gleichgewichtskonzentration erreicht war. Tabelle 3 entält einige derartige Versuche.

Tabelle 3.

ewichtsprozent Cu der Legierung	1 Cl′	2 $SnCl_2$	3 $PbCl_2$ berechnet	4 $SnCl_2$ berechnet	5 $\frac{SnCl_2 \text{ gef.}}{SnCl_2 \text{ ber.}}$
56.1	0.409	0.0341	0.01225	0.0414	0.825
56.4	0.394	0.0324	0.0134	0.0456	0.710
56.4	0.396	0.0409	0.0133	0.0454	0.902
56.4	0.525	0.0232	0.01125	0.0378	0.614
56.7	0 427	0.0322	0.0126	0.0429	0.752
56.7	0.443	0.0348	0.0123	0.0413	0.842
57.8	0.50	sehr geringe			
57.8	0.50	Zinnmengen			
60—90	0.50	„			

Legierungen mit mehr als 57 % Cu geben also an die salzsauren Bleichloridlösungen nur sehr geringe Zinnmengen ab, deren Auflösung wohl nicht durch Ausfällung von metallischem Blei, sondern durch Oxydation seitens des in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffes zu erklären ist. Die an der Oberfläche der Legierung stets vorhandene Oxydschicht war durch Vorbehandlung mit verdünnter Salzsäure vor dem Zusatz des Metalles zu Bleichloridlösung möglich beseitigt worden. Eine Überschlagsrechnung zeigte, daſs die in mit Luft gesättigter Lösung vorhandene Sauerstoffmenge ausreicht, die Auflösung der kleinen Zinnmengen aus den kupferreichen Legierungen vollauf zu erklären.

Um jedoch die Frage, ob Legierungen mit weniger als 43 % Zinn gar keine analytisch nachweisbaren Mengen Blei auszufällen vermögen, zu entscheiden, haben wir diese Legierungen mit nicht gesättigten Bleichloridlösungen geschüttelt und deren Bleigehalt vor und nach dem Schütteln bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde das Blei mittels Natriumsulfidlösung gefällt, nach dem Abfiltrieren von dem gelösten Zinnsulfid in verdünnter Salpetersäure gelöst und als Superoxyd elektrolytisch abgeschieden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4.

Gewichtsproz. Cu der Legierung	HCl	g PbO_2 in 50 ccm vor dem Schütteln	g PbO_2 in 50 ccm nach dem Schütteln
56.1	0.25	0.0630	0.0235
57.0	0.25	0.0630	0.0635
57.3	0.25	0.0630	0.0628
57.6	0.25	0.0630	0.0623
60.3	0.25	0.0630	0.0620
60.6	0.25	0.0630	0.0635

Legierungen mit mehr als 57 % Cu und weniger als 43 % Sn sind also nicht mehr imstande, Blei aus Bleichloridlösungen auszufällen, das Zinn muſs also in ihnen vollständig in Form einer Verbindung enthalten sein, deren Lösungsdruck bedeutend geringer als der des freien Zinns ist. Legierungen mit 56—57 % Cu vermögen, wie die Tabellen 3 und 4 übereinstimmend lehren, Blei auszufällen, wenn auch nicht mehr bis zu dem dem reinen Zinn entsprechenden Gleichgewichte. Ob diese Differenz nur auf eine Verarmung an freiem Zinn der mit der Lösung in Berührung kommenden Ober-

flächenschichten zurückzuführen, oder durch die Bildung von festen Lösungen, die einen von dem des reinen Zinns nur wenig verschiedenen Lösungsdruck besitzen, zu erklären ist, läfst sich aus unseren Versuchen nicht entscheiden. Wir möchten uns jedoch der ersteren Annahme zuneigen, da man im Falle fester Lösungen, wie seinerzeit für die Blei-Zinnlegierungen gezeigt wurde,[1] ein für jede Legierung konstantes Verhältnis des gefundenen zu dem berechneten Zinngehalt in der Lösung erwarten müfste. Wie die letzte Spalte von Tabelle 3 zeigt, schwankt dieses Verhältnis unregelmäfsig, so dafs man eher auf mangelnde Einstellung als auf Verschiebung des Gleichgewichtes schliefsen darf.

Die bei den bisher beschriebenen Versuchen verwendeten Legierungen waren durchweg nach dem Schmelzen langsam abgekühlt worden, da der benutzte elektrische Ofen nach Abstellung des Stromes seine Temperatur nur allmählich verliert. Durch die Untersuchungen von Heycock und Neville[2] und anderer Forscher ist es jedoch bekannt, dafs die Konstitution der Kupfer-Zinnlegierungen ebenso wie die vieler anderer Legierungen von der Art und Geschwindigkeit ihrer Erstarrung abhängt. Deshalb wurden die Versuche im Intervall von 55—60 °/$_0$ Cu mit solchen Legierungen wiederholt, die durch Eingiefsen des Schmelzflusses in kaltes Wasser zum plötzlichen Erstarren gebracht worden waren. Die Ergebnisse waren jedoch die gleichen wie bei den langsam abgekühlten Legierungen, die Unstetigkeit des Lösungsdruckes der Kupfer-Zinnlegierungen bei einem Kupfergehalt von etwa 57 °/$_0$ ist also von der Art der Erstarrung unabhängig.

Die Gröfse dieses Potentialsprunges, und damit die freie Bildungsenergie der Kupfer-Zinnverbindung liefs sich nach den bereits bei den Kupfer-Zinklegierungen erprobten Methoden[3] wenigstens ungefähr bestimmen. Es wurden die Legierungen mit verschiedenen Metallsalzlösungen geschüttelt, zu deren Ausfällung eine bestimmte und bekannte Arbeit geleistet und durch Auflösung des Zinns, also durch Spaltung der Kupfer-Zinnlegierung gewonnen werden mufs. Als geeignet erwiesen sich die gesättigten Lösungen der Cuprohalogensalze, und es ergab sich, dafs Legierungen mit mehr als 57 °/$_0$ Cu, die aus den salzsauren Bleichloridlösungen kein

[1] Arb. aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt 22 (1904), 199.

[2] *Trans. Roy. Soc. London* 202, Ser. A (1903), 1.

[3] O. Sackur, Arb. aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt 23 (1905), 261; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38, 2186.

Blei zu fällen imstande sind, das Kupfer aus den gesättigten Lösungen des Chlorürs und Bromürs, aber nicht mehr des Jodürs zu fällen vermögen. Die Löslichkeit der Cuprohalogensalze nimmt in der Reihe CuCl, CuBr, CuJ ab, die zur Ausfällung des Kupfers erforderliche Arbeit wächst daher nach der NERNSTschen Formel im gleichen Sinne, und die Lösungstension (des Zinns) der Kupfer-Zinnverbindung, die in den Legierungen mit 57 und mehr Prozent Cu potentialbestimmend ist, besitzt einen Wert, der zwischen den zur Ausfällung des Kupfers aus den an Bromür und Jodür gesättigten Lösungen erforderlichen Potentialen liegt.

Die Ausführung der Versuche geschah folgendermafsen: Es wurden gesättigte Lösungen der betreffenden-Cuprohalogensalze in etwa 0.5 norm. Salzsäure, Bromkalium und Jodkalium hergestellt (die letzteren beiden Lösungen waren durch wenig Schwefelsäure angesäuert) und durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd möglichst luftfrei gemacht. In Chlorür und Bromür trat beim Schütteln mit der fein geraspelten Legierung schon nach wenigen Minuten eine deutliche Ausfällung von rotem, metallischem Kupfer ein, während die Jodürlösungen auch nach Tagen völlig unverändert blieben. Dafs die rote Kupferfarbe nicht etwa einer Herauslösung des Zinns aus der Legierung durch die Säure, sondern der Ausfällung des Kupfers aus der Lösung entstammt, konnte beim Chlorür durch Analyse von nicht ganz gesättigten Lösungen vor und nach dem Schütteln bewiesen werden. Zu diesem Zwecke wurden je 50 ccm der salzsauren Lösung mit Salpetersäure oxydiert, mit Schwefelsäure abgedampft und elektrolysiert. Stets ergab sich eine deutliche Abnahme des Kupfergehaltes, während sich gleichzeitig bedeutende Zinnmengen gelöst hatten.

Über die Gröfse des Potentialsprunges, der auf diese Weise bei einem Gehalt von 57 % Cu nachgewiesen wurde, gibt folgende Rechnung Auskunft. Zinn besitzt in einer Lösung, die an HCl 0.5 norm., und an Zinnchlorür etwa 0.01 norm. ist, etwa dasselbe Potential wie Blei in einer an Bleichlorid gesättigten 0.5 n. HCl, also nach CL. IMMERWAHR[1] etwa —0.23 Volt gegen die Wasserstoffelektrode. Die Potentiale des Kupfers in den an den Cuprohalogensalzen gesättigten Lösungen betragen, ebenfalls nach CL. IMMERWAHR, in derselben Zählung:

[1] *Z. f. Elektrochem.* 7 (1901), 477.

Cu | CuJ 0.5 n. KJ = — 0.15 Volt,
Cu | CuBr 0.5 n. KBr = + 0.07 „
Cu | CuCl 0.5 n. HCl = + 0.13 „

Da aus dem Jodür keine merkliche Fällung eintritt, so liegt das Potential der Kupfer-Zinnverbindung zwischen — 0.15 und + 0.07 Volt, etwa bei — 0.04 Volt. Das Potential der Kupfer-Zinnlegierungen nimmt also beim Steigen des Kupfergehaltes von 56 auf 57 % Cu um rund 0.2 Volt zu, der Lösungsdruck entsprechend ab.

Es entsteht nun die Frage, ob alle Legierungen mit wachsendem Kupfergehalt das gleiche Potential besitzen, ob also Kupfer und Zinn nur diese eine Verbindung bilden können, oder ob bei wachsendem Kupfergehalt noch ein zweiter Potentialsprung eintritt. Wie weitere Versuche zeigten, ist das letztere der Fall, und zwar schon bei einem Gehalt von 60 % Cu. Legierungen mit höherem Kupfergehalt sind nämlich nicht mehr imstande, Kupfer aus den Bromür- und Chlorürlösungen zu fällen, verhalten sich jedoch trotzdem noch unedler als Kupfer selbst, da sie dieses Metall aus seinen leicht löslichen Salzen, dem Cuprisulfat und -chlorid praktisch vollständig zu fällen vermögen. Die Einzelheiten der Versuche, die analog den früher beschriebenen angestellt wurden, mögen übergangen werden; es folgt aus ihnen, dafs das Potential der Legierungen mit mehr als 60 % Cu zwischen dem oben für Chlorür mitgeteilten Werte + 0.13 und dem Potential des Cu in 0.01 norm. Cuprisulfatlösungen + 0.27 Volt,[1] also bei etwa + 0.20 Volt, liegt, dafs also der zweite Potentialsprung, der bei der Bildung einer an Kupfer reicheren Verbindung auftritt, etwa 0.24 Volt beträgt.

Berechnet man die Formel der Verbindungen aus der Zusammensetzung derjenigen Legierung, bei welcher der starke Potentialabfall bemerkbar wird, so ergeben sich die Formeln Cu_5Sn_2 (57.2 % Cu) und Cu_3Sn (61.6 % Cu). Doch ist damit noch nicht sicher bewiesen, dafs tatsächlich Kupfer und Zinn diese, und nur diese beiden Verbindungen bilden. Denn, wie bereits früher ausgeführt wurde,[2] tritt der Potentialsturz nicht ein, sobald eine neue Verbindung in der Legierung auftritt, sondern wenn der potentialbestimmende Bestandteil der Kupfer-Zinnlegierungen bei wachsendem

[1] Das Normalpotential des Cu in an $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen normaler Lösung beträgt +0.33 Volt. (Nernst, Lehrbuch, 5. Aufl., S. 742.)

[2] Arb. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **23**, 300.

Gehalt an Kupfer verschwindet. Beide Punkte brauchen durchaus nicht zusammenzufallen. Wenn z. B. eine Verbindung zweier Metalle A und B, AB, sich in einem Dissoziationsgleichgewicht mit den freien Komponenten, gemäfs der Gleichung $AB = A + B$, befindet, so wird eine Legierung von der Zusammensetzung AB neben dieser Verbindung auch noch die freien Metalle enthalten, und daher das Potential des unedleren, z. B. das von A, zeigen. Dieses Potential wird erst dann verschwinden, wenn durch einen Überschufs an B die Dissoziation der Verbindung AB praktisch zurückgedrängt ist. Der Potentialsprung wird also bei einer Zusammensetzung beobachtet werden, die mehr von der edleren Komponente B enthält, als der Formel der Verbindung AB entspricht. Aus diesem Grunde ist es wohl möglich, dafs die Verbindungen des Kupfers und Zinns nicht die Formeln Cu_5Sn_2 und Cu_3Sn besitzen, sondern dafs ihr Kupfergehalt geringer ist, als diesen Formeln entspricht.

Zur Entscheidung dieser Frage müssen ältere Konstitutionsbestimmungen herangezogen werden.

Das Schmelzpunktsdiagramm der Kupfer-Zinnlegierungen ist von Stansfield[1] und Heycock und Neville[2] eingehend untersucht worden. Aus den Knickpunkten der Schmelzpunktskurve ergibt sich, dafs Kupfer und Zinn sechs verschiedene feste Phasen miteinander bilden. Heycock und Neville schliefsen auf das Vorhandensein der Verbindungen Cu_3Sn und CuSn, doch erscheint die Deutung des Erstarrungsdiagrammes nicht einwandfrei, da, wie Shepherd und Blough eingehend gezeigt haben,[3] beim Erstarren der Legierungen langsame Umwandlungen eintreten und das Gleichgewicht zwischen flüssiger Phase und Bodenkörper sich durchaus nicht schnell einstellt. Daher verwenden diese Autoren zur Konstitutionsbestimmung eine Methode von Bancroft, nach der die flüssige Schmelze von Kupfer und Zinn mit Blei versetzt, und dadurch eine etwa vorhandene Kupfer-Zinnverbindung gewissermafsen „ausgesalzen“ wird. Tatsächlich schied sich in einem gewissen Konzentrationsintervall aus den verschiedenen Schmelzen ein Bodenkörper von der konstanten Zusammensetzung Cu_3Sn ab, während in anderen Konzentrationsbereichen sich Bodenkörper variabler Zusammensetzung bildeten, die auf die Bildung fester Lösungen von Kupfer mit Zinn oder ihrer

---

[1] Report of the Alloys Research Committee 1897.
[2] *Phil. Trans.* 189 A (1897), 42; 202 A (1903), 1.
[3] *Journ. Phys. Chem.* 10 (1906), 630.

Verbindungen hinweisen. SHEPHERD und BLOUGH schliefsen daher, dafs Kupfer und Zinn nur die eine Verbindung Cu_3Sn und eine Reihe von Mischkrystallen bilden können.

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit unseren Versuchen macht es wahrscheinlich, dafs der Potentialsturz der Kupfer-Zinnlegierungen bei einem Gehalte von ca. 60% Cu dem Auftreten der Verbindung Cu_3Sn und dem gleichzeitigen Verschwinden der zinnärmeren Verbindung entspricht, dafs also diese Verbindung Cu_3Sn nicht merklich dissoziiert ist, oder wenigstens, dafs eine in der flüssigen Schmelze etwa vorhandene Dissoziation während der Erstarrung bei der Entfernungder Verbindung aus dem Dissoziationsgleichgewicht vollständig zurückgeht. Ob dagegen die zinnreichere Verbindung die Zusammensetzung Cu_5Sn_2, oder etwa die Formel Cu_2Sn besitzt, mufs dahingestellt bleiben, da die ältere Literatur keine Entscheidung zu treffen erlaubt. Trotzdem halten wir die Existenz einer solchen zweiten Verbindung nach unseren Fällungsversuchen für erwiesen.

Auch das elektrische Leitvermögen der Cu-Sn-Legierungen zeigt nach W. GUERTLER[1] das Auftreten dieser 2. Verbindung. Zwischen der Zusammensetzung Sn und Cu_3Sn weist die Leitfähigkeitskurve 2 Knickpunkte auf, die etwa den Formeln CuSn und Cu_5Sn_2 entsprechen (l. c. S. 417).

Die vorliegende Untersuchung war im wesentlichen bereits Ostern 1907 fertiggestellt, ihre Abschliefsung ist nur durch äufsere Gründe verzögert worden. Inzwischen sind eine Reihe von Arbeiten von PUSCHIN erschienen,[2] in denen es gelungen zu sein scheint, die mit der direkten elektrischen Potentialbestimmung verbundenen Fehlerquellen fast vollständig zu vermeiden. PUSCHIN hat auch das Potential der Kupfer-Zinnlegierungen gegen Zinn bestimmt,[3] und findet in Übereinstimmung mit unseren Fällungsversuchen, dafs diese Metalle zwei Verbindungen miteinander bilden. Die kupferärmere besitzt die Formel Cu_2Sn und hat ein um 0.05 Volt edleres Potential als Zinn, die kupferreichere die Formel Cu_3Sn und das Potential 0.5 Volt gegen Zinn. Während die Angaben über die letztere Verbindung völlig mit den unserigen übereinstimmen, zeigt sich betreffend der zinnreicheren Verbindung eine kleine Differenz. PUSCHIN findet, dafs eine Legierung mit 68 Atomprozenten = 53.3

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 51 (1907), 397.
[2] *Z. anorg. Chem.* 56 (1907), 1; *Chem. Centrbl.* 1907 II, 1967. 2026
[3] l. c. S. 18.

Gewichtsprozenten Cu bereits ein edleres Potential zeigt als Zinn, während unsere in Tabelle 2 niedergelegten Versuche beweisen, dafs eine solche Legierung zweifellos noch freies Zinn enthält, da sie Blei als Bleichloridlösung bis zu ganz demselben Gleichgewicht ausfällt wie reines Zinn. Diese Abweichung ist vielleicht dadurch zu erklären, dafs PUSCHIN die Potentialmessungen in 1 norm. Schwefelsäure vornimmt, in der möglicherweise etwas Zinn aus der Oberfläche herausgelöst wird und diese daher kupferreicher ist, als die Analyse der ganzen Masse anzeigt; auch die Zahlenwerte PUSCHINS scheinen nicht unbedingt zuverlässig zu sein, da der benutzte Elektrolyt, 1 norm. Schwefelsäure, keine definierte Zinnionenkonzentration enthält.

Zusammenfassung.

Kupfer-Zinnlegierungen mit einem Gehalt von 0—56 % Kupfer enthalten freies Zinn, da sie Blei aus Bleichloridlösungen bis zu demselben Gleichgewicht auszufällen vermögen wie reines Zinn.

Legierungen mit 57—60 % Kupfer fällen Blei aus Bleichlorid nicht aus, und ebensowenig Kupfer aus den an Kupferjodür gesättigten Lösungen, dagegen sind sie imstande, Kupfer aus den Lösungen des Bromürs und Chlorürs zu fällen.

Legierungen von 60 und mehr Prozent Kupfer fällen das Kupfer auch nicht aus dem Bromür und Chlorür, dagegen aus dem Chlorid und Sulfat.

Kupfer und Zinn bilden daher zwei Verbindungen miteinander, deren Potentiale um etwa 0.2 und 0.45 Volt edler sind als das des Zinns. Die Formel der kupferreicheren Verbindung ist wahrscheinlich Cu_3Sn, die der kupferärmeren Cu_5Sn_2 oder Cu_2Sn.

Bei der Ausführung dieser Arbeit wurden wir durch die Mittel der Jagorstiftung unterstützt.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. März 1908.

Über die Darstellung von reinem Chlorammonium.[1]

Von

F. Willy Hinrichsen.

Auf dem Gebiete der Atomgewichtsbestimmungen nimmt die Frage nach der Gröfse des Atomgewichtes des Stickstoffes heutzutage eine besonders hervorragende Stelle ein.[2] Bekanntlich haben die in neuerer Zeit ausgeführten physikalisch-chemischen und gasometrischen Untersuchungen übereinstimmend zu dem Werte N = 14.01 geführt, so dafs diese Zahl von der internationalen Atomgewichtskommission angenommen wurde. Dagegen folgte aus den rein chemischen Untersuchungen von Stas die Zahl 14.04. Die hierdurch erforderlich gewordene Nachprüfung der Stasschen Ergebnisse konnte sich nicht auf das Atomgewicht des Stickstoffes beschränken, sondern mufste auch die Grundstoffe Silber und Chlor mit in den Kreis der Untersuchungen ziehen. Diese wichtige Frage ist nun neuerdings von Richards und seinen Mitarbeitern auf breitester Grundlage in Angriff genommen worden. Einen Teil dieser Untersuchungen bilden die Arbeiten, welche im Sommersemester 1907 im chemischen Laboratorium der Universität Berlin unter der Leitung von Richards begonnen wurden. Die vorliegende Untersuchung, die aus äufseren Gründen nicht weiter fortgeführt werden konnte, soll einen kleinen Beitrag zu der in Frage stehenden Arbeit liefern.

Eine der wichtigsten Umsetzungen zur Ermittelung des Atomgewichtes des Stickstoffes auf chemischen Wege war die Überführung von Ammoniumchlorid in Chlorsilber. Hierfür erschien es wünschenswert, das als Ausgangsmaterial dienende Chlorammonium möglichst auf verschiedenen Wegen darzustellen, um die Bestimmungen unabhängig voneinander mit mehreren Präparaten ausführen zu können.

[1] Abdruck aus den Mitteilungen des Kgl. Materialprüfungsamtes zu Grofs-Lichterfelde-West 1907.

[2] Vgl. z. B. Brauner in Abeggs Handbuch d. anorg. Chemie, Bd. III, 3. Abtlg., S. 6, 1907.

Zu diesem Zwecke lag es naturgemäfs am nächsten, die Verbindung aus einem käuflichen Ammoniumsalze nach geeigneter Reinigung zu gewinnen. Über die dahin zielenden Versuche wird von anderer Seite berichtet werden. Als ein zweiter Weg bot sich die Möglichkeit dar, durch elektrolytische Reduktion von Salpetersäure zu Ammoniak zu gelangen und dieses in das Chlorid umzuwandeln.

Die Überführung von Salpetersäure in Ammoniak auf elektrolytischem Wege ist bereits mehrfach zur analytischen Bestimmung der Salpetersäure vorgeschlagen worden. Vortmann[1] wies zuerst nach, dafs die Reduktion von Nitraten in schwefelsaurer Lösung vollständig verlaufe, wenn gleichzeitig ein Kupfer-, Platin- oder Quecksilbersalz in der Lösung zugegen ist. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte Easton.[2]

Ingham[3] verwendet eine rotierende Anode, wodurch die Geschwindigkeit des Vorganges wesentlich beschleunigt wird.

Hervorzuheben ist, dafs neben Ammoniak bei der elektrolytischen Reduktion von Salpetersäure auch Hydroxylamin aufzutreten vermag. Die näheren Bedingungen für diesen Verlauf der Reaktion hat Tafel[4] festgestellt. Es zeigte sich, dafs die Ergebnisse in hohem Mafse von der Natur des Elektrodenmateriales abhängen. An verkupferten Kupferkathoden kann die Ausbeute an Hydroxylamin höchstens 1 $^0/_0$ betragen, wenn Anoden- und Kathodenflüssigkeit durch eine durchlässige Wand getrennt sind. Dagegen wird mit einer Quecksilberkathode, zumal bei niederer Temperatur, fast ausschliefslich Hydroxylamin erhalten. Für unsere Zwecke folgt aus diesen Versuchen, dafs die Elektrolyse der salpetersauren Lösung zur Vermeidung der Hydroxylaminbildung bei Gegenwart eines Kupfersalzes bei nicht zu niederer Temperatur ausgeführt werden mufs. Falls die Anoden- und Kathodenflüssigkeit nicht voneinander getrennt sind, ist anzunehmen, dafs etwa entstehendes Hydroxylamin entweder an der Anode oxydiert oder an der Kathode weiter zu Ammoniak reduziert wird.

Die für die Reindarstellung von Chlorammonium erforderlichen Ausgangsmaterialien wurden in folgender Weise erhalten:

Salpetersäure. Reine konzentrierte Säure vom spezifischen Gewicht 1.4 wurde in einem kleinen Richardskolben aus Jenenser

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23** (1890), 2798.
[2] *Chem. Centrbl.* **1903** II, 1392.
[3] *Chem. Centrbl.* **1904** II, 1756.
[4] *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 289.

Glas mit vorgelegtem Quarzkühler zweimal destilliert. Das Wesentliche der von Richards angegebenen Form von Destillationsgefäſsen besteht darin, daſs der Hals des Rundkolbens sich nach oben verjüngt und oberhalb der entstehenden Einschnürung sich trichterförmig erweitert.[1] Der Ansatz des Kühlers befand sich unmittelbar in der trichterförmigen Erweiterung des Kolbenhalses, so daſs die Anwendung von Verbindungsstücken, Stopfen usw. vermieden wurde. Zur Erleichterung des Siedens war eine Glascapillare, welche etwa 1 cm oberhalb der unteren Öffnung zugeschmolzen war, in den Kolben gegeben.

Kupfersulfat. Das käufliche reinste Präparat von Kahlbaum brauchte nicht erst umkrystallisiert zu werden, da Arsen, welches in erster Linie als Verunreinigung zu befürchten war, nicht nachgewiesen werden konnte. Spuren dieses Elementes lassen sich mit Leichtigkeit in elektrolytischen Kupferniederschlägen erkennen, da letztere bei Anwesenheit von Arsen nicht hellrot, sondern dunkel gefärbt sind.

Wasser. Die Reinigung erfolgt in bekannter Weise. Gewöhnliches destilliertes Wasser wurde im Richardskolben auf Zusatz von Kaliumpermanganat zur Zerstörung organischer Stoffe nochmals destilliert. Der Kühler sowie alle Verbindungsstücke waren von Jenenser Glas. Siedeverzug wurde wieder durch eine Glascapillare aufgehoben. Das so gewonnene erste Destillat wurde sodann von neuem in einer ähnlichen Vorrichtung, in welcher nur der Glaskühler durch einen solchen aus Zinn ersetzt war, auf Zusatz von saurem schwefelsaurem Kalium, um alkalisch reagierende Verunreinigungen zurückzuhalten, destilliert.

Salzsäure. Reine konzentrierte Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.124 wurde in einem Destillationskolben mit einem Körnchen Kaliumpermanganat versetzt und bis zum Aufhören der Chlorentwickelung gekocht. Hierbei wurden etwa vorhandene organische Stoffe zerstört. Die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit wurde sodann durch einen vorgelegten Platin- oder Quarzkühler destilliert und nur etwa das zweite Drittel des Destillates für die Untersuchung verwendet.

Kalk. Käuflicher gebrannter Kalk wurde durch längeres Erhitzen auf helle Rotglut von etwaigen organischen Verunreinigungen befreit und nach dem Erkalten in einem Porzellangefäſs, welches

[1] Zu beziehen durch die „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, G. m. b. H." Berlin.

vorher mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ausgekocht war, mit dem reinen destillierten Wasser gelöscht.

Um die günstigsten Bedingungen für die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak aufzufinden, wurden zunächst einige Vorversuche angestellt. Zu diesem Zwecke wurden abgemessene Mengen von Kupfersulfatlösung und Salpetersäure in wechselnden Verhältnissen elektrolysiert. Als Kathode diente eine Platinschale, während die Anode, eine an einem starken Platindraht befestigte durchlöcherte Platinscheibe, mittels eines Motors in Umdrehung versetzt werden konnte. Die Anzahl der Umdrehungen betrug schätzungsweise etwa 400 in der Minute. An Stelle des Motors kann zweckmäfsig die praktische Elektrolysiervorrichtung nach Frary[1] benutzt werden. Bei dieser wird die zu elektrolysierende Flüssigkeit selbst durch magnetische Kräfte in Umdrehung versetzt, während die Elektroden, z. B. Winklersche Netzelektrode und Platinspirale in einem Becherglase, feststehen. Die Erzeugung der magnetischen Kraftlinien erfolgt sehr einfach in der Weise, dafs der für die Elektrolyse zu verwendende Strom zunächst durch eine Spule von dickem Kupferdraht geschickt wird, welche das Elektrolysiergefäfs (Becherglas) umgibt. Die sinnreiche Vorrichtung, welche vor einem Motor den Vorzug der Billigkeit und der leichteren Instandhaltung besitzt, hat sich namentlich auf dem Gebiete der elektroanalytischen Schnellverfahren gut bewährt. Über die hierbei gesammelten Erfahrungen soll demnächst berichtet werden.

Abgemessene Mengen einer Kupfersulfatlösung, welche 21 g des krystallisierten Salzes auf 100 ccm Wasser enthielt, sowie einer verdünnten Salpetersäurelösung, welche durch Vermischen von 20 ccm der reinen konzentrierten Säure mit 100 ccm des destillierten Wassers hergestellt war, wurden der Elektrolyse unterworfen. Nach Beendigung des Vorganges wurde sodann die Menge des gebildeten Ammoniaks durch Titration ermittelt. Die Gröfse berechnete sich mit Hilfe des bekannten Wertes der Summe von angewandter Salpetersäure und der Schwefelsäure, die durch die elektrolytische Zersetzung des Kufersulfats sich gebildet hatte.

Es erwies sich als zweckmäfsig, gleiche Mengen der erwähnten beiden Lösungen von Kupfersulfat und Salpetersäure zu vermischen und dann noch die gleiche Raummenge destillierten Wassers hinzu-

[1] *Z. f. Elektrochem.* 13 (1907), 308. Der Apparat ist zu beziehen durch die „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, G. m. b. H.", Berlin.

zugeben. Der angewandte Strom betrug im allgemeinen etwa 4 bis 5 Amp. und etwa 10 Volt. Nach Verlauf von annähernd einer Stunde wurde neue Salpetersäure hinzugegeben und die Elektrolyse unter zeitweiliger Erneuerung der Salpetersäure fortgesetzt, bis die Lösung nahezu neutral war.

Die Flüssigkeit, welche nunmehr Ammoniumsulfat enthielt, wurde in einen Exsiccator gegossen, dessen untere Hälfte aus Porzellan bestand und vor dem Versuch mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gereinigt war. Die gut aufgeschliffene Glocke des Exsiccators war aus Glas und enthielt oben einen eingeschliffenen Vakuumhahn. Die Elektrolysenflüssigkeit wurde sodann mit überschüssigem gelöschtem Kalk versetzt. Schon vorher war auf den Boden des Gefäfses ein Glasdreifufs von entsprechender Höhe gebracht worden, der eine flache Platinschale mit reiner verdünnter Salzsäure trug. Sogleich nach dem Eintragen des gelöschten Kalkes wurde der Exsiccator verschlossen und schnell luftleer gepumpt. Die Vorrichtung blieb nunmehr sich selbst überlassen, bis sämtliches Ammoniak von der Salzsäure aufgenommen war. Dann wurde die Platinschale in einen elektrisch geheizten Ofen mit geeigneter Abzugsvorrichtung gesetzt und die überschüssige Salzsäure und das Wasser verdampft. Das in der Schale zurückbleibende Ammoniumchlorid war an der Unterseite stets etwas gelblich gefärbt. Diese Färbung rührte jedoch nicht von Eisen her, da die Schale vor der Benutzung mehrfach mit käuflichem Chlorammonium zur Entfernung der im Platin häufig vorkommenden kleinen Eisenmengen auf Rotglut erhitzt worden war, sondern dürfte wohl eher der Einwirkung des Salzes auf das Platin selbst zuzuschreiben sein.

Zur weiteren Reinigung wurde sodann die Verbindung noch mehrfach in Quarz sublimiert. Von dem so gewonnenen reinsten Präparat endlich wurden die zur Atomgewichtsbestimmung des Stickstoffes erforderlichen Analysen durch Überführung in Silberchlorid unter Beobachtung derselben Vorsichtsmafsregeln ausgeführt, wie sie von RICHARDS und WELLS[1] gelegentlich ihrer Untersuchung über das Atomgewicht des Natriums bei der Analyse des Natriumchlorids beschrieben worden sind. Über diese endgültigen Versuche wird von anderer Seite im Zusammenhange berichtet werden.

[1] *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 56.

Zum Schlusse möchte ich nicht versäumen, Herrn Professor RICHARDS sowie Herrn Dr. STÄHLER für ihre stets gern gewährte Unterstützung bei diesen Versuchen, Herrn Geheimrat E. FISCHER sowie der Direktion des Kgl. Materialprüfungsamtes für die Erlaubnis zur Teilnahme an diesen Arbeiten meinen verbindlichen Dank auszusprechen.

Chem. Laboratorium der Universität Berlin und Kgl. Materialprüfungsamt Grofs-Lichterfelde.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1908.

Die Anwendung des Filtertiegels bei der Elektroanalyse.

Von

F. A. Gooch und F. B. Beyer.[1]

Mit 4 Figuren im Text.

Die Geschwindigkeit, mit der ein Metall oder ein Oxyd auf der Elektrode abgeschieden und später mit Erfolg bei dem gewöhnlichen Verfahren der elektrolytischen Analyse behandelt werden kann, hängt davon ab, dafs man Bedingungen findet, unter denen die Niederschläge kompakt und festhaftend sind. Um solche Niederschläge zu erhalten, macht man bei den neueren Schnellverfahren Anwendung von rotierenden Elektroden,[2] von Apparaten, bei denen die entwickelten oder eingeleitete Gase die Flüssigkeit rühren,[3] oder man benutzt die rührende Wirkung eines Magnetfeldes.[4]

Die Anwendung dieser Verfahren ist jedoch auf solche Fälle beschränkt, wo die erreichbaren Bedingungen und die Natur des Verfahrens derart sind, dafs die Niederschläge ohne Materialverluste auf der Elektrode weiter behandelt und ausgewaschen werden können. Offenbar kann der Umfang der Versuchsbedingungen und der Verfahren sehr weit ausgedehnt werden, wenn man Mittel findet, auch mehr oder weniger lose haftende elektrolytische Niederschläge leicht und sicher zu handhaben. Der Hauptzweck der Vorrichtungen, die hier beschrieben werden sollen, und bei denen der Filtertiegel von Platin oder Porzellan für die Anwendung in elektrolytischen Zellen anwendbar gemacht ist, besteht in der Behandlung solcher Niederschläge.

---

[1] Aus dem Amer. Journ. Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

[2] V. Klobukow, *Journ. prakt. Chem.* (N. F.) **33**, 473. — Gooch u. Medway, *Amer. Journ. Sc.* **15**, 320; *Z. anorg. Chem.* **35**, 414. — Exner, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **25**, 876.

[3] Levoir, *Zeitschr. analyt. Chem.* 28, 63. — Richards, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **26**, 530.

[4] Frary, *Z. f. Elektrochem.* **13**, 308; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29**, 1592.

Erstes Verfahren.

Fig. 1 zeigt eine passende Form des Apparates für die Anwendung bei der Elektroanalyse. Der Tiegel selbst (*A*), der in der gewöhnlichen Weise mit einer Asbestschicht (*a*) bedeckt ist, dient als Elektrode (*e*), deren Oberfläche durch eine Schicht von Platinblechstücken (*b*), welche im Tiegel liegen und seine Wände berühren, sehr vergröfsert ist. Die Verbindung zwischen Untersatz und Tiegel erfolgt wasserdicht durch ein dünnes Gummiband (*F*). Der Inhalt

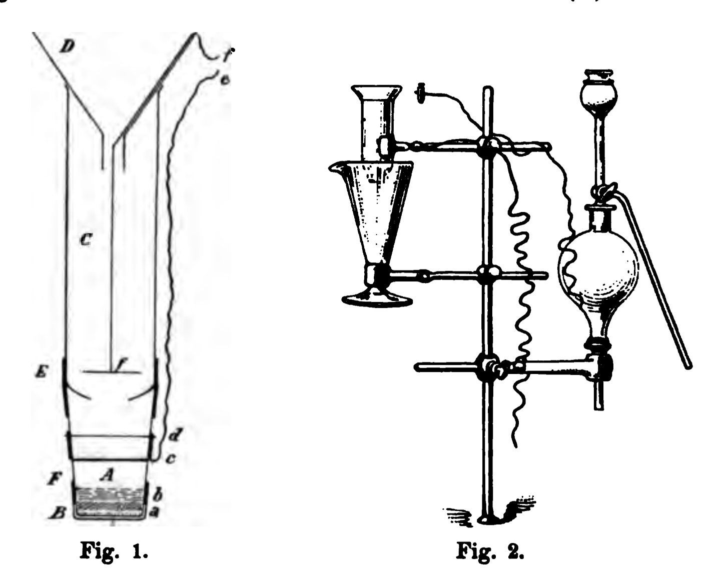


Fig. 1. Fig. 2.

der Zelle wird dadurch auf eine geeignete Gröfse gebracht, dafs man an den Tiegel mit Hilfe eines festschliefsenden dünnen Gummibandes (*E*) eine Glaskammer (*C*) ansetzt, die man leicht aus einem weiten kurzen Reagenzrohr herstellen kann. Die zweite Elektrode (*f*) wird von oben durch einen Glastrichter (*D*) eingeführt, der das Verspritzen der Flüssigkeit während der Elektrolyse verhindert und in die Glaskammer hineinreicht. Die von einer Klammer gehaltene Elektrolysierzelle kann durch Eintauchen in Kühlwasser kalt gehalten werden, wie Fig. 2 zeigt.

Die elektrische Verbindung mit dem Tiegel wird hergestellt durch ein Platindreieck (*c*), das in der gezeichneten Weise gebogen ist und gegen die äufseren Wände des Tiegels durch ein Gummiband (*d*) gehalten wird. In Fig. 2 ist links der gebrauchsfertige Apparat dargestellt.

Bei der Verwendung des Apparates wird der mit Asbest und Platinblechschnitzeln beschickte Tiegel mit seinem Untersatz bedeckt, geglüht und gewogen; sodann wird die Glaskammer, deren weites Gummiband umgeschlagen ist, auf den Tiegel gesetzt, und hierauf die Gummiverbindung über den letzten geklappt. Die anderen Vorrichtungen werden in der beschriebenen Weise hergestellt. Nach dem Einfüllen des Elektrolyten beginnt man mit der Elektrolyse und wenn man nach hinreichender Zeit die Beendigung derselben annehmen kann, wird der Kühler entfernt und die Zelle zum Absaugen der Flüssigkeit hergerichtet. Wenn das Verfahren derartig ist, dafs aus der Stromunterbrechung vor Entfernung der Flüssigkeit kein Schaden entstehen kann, wird die obere Elektrode und der Trichter ausgewaschen und entfernt, der Untersatz mit der Gummiverbindung abgestreift und der Apparat auf einen Filtrierkolben gesetzt, wie bei der gewöhnlichen Filtration. Die Flüssigkeit wird dann durch die Filterschicht in die Flasche gesaugt, die Zelle ausgewaschen und von dem Tiegel entfernt, worauf man den Niederschlag auswaschen kann. Tiegel und Inhalt werden getrocknet und

Tabelle 1.

Erstes Verfahren: Elektrolyse mit Filtration nach Stromunterbrechung.

Nr.	$CuSO_4.5H_2O$ angew. in g	Vol. der Flüssigkeit in ccm	H_2SO_4 (1:1) in ccm	Strom Amp.	Strom Volt	Zeit in Min.	Theoret. Wert für Cu in g	Gefund. Cu in g	Fehler in g
1	0.0538	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1283	0.1290[1]	+0.0007
2	0.0510	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1276	0.1282[1]	+0.0006
3	0.5009	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1276	0.1279[1]	+0.0008
4	0.5005	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1275	0.1277[1]	+0.0002
5	0.5047	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1285	0.1286[1]	+0.0001
6	0.5039	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1283	0.1285[1]	+0.0002
7	0.5030	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1281	0.1282[2]	+0.0001

[1] Kein Kupfer im Filtrat oder den Waschwässern.

[2] Spur Kupfer in den Waschwässern.

gewogen; die Gewichtszunahme entspricht natürlich dem Gewicht des Niederschlages.

In Tabelle 1 sind die Einzelheiten von Versuchen angeführt, die zur Prüfung von Form und Wirkungsweise des Apparates angestellt wurden. Als Elektrolyt diente stark angesäuerte Kupfersulfatlösung. Die Abscheidung fand in der angegebenen Zeit statt und in jedem Falle gab das ganze Filtrat mit Ferrocyankalium keine Reaktion mehr. Apparat und Niederschlag wurden zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen. Man bemerkte, daſs, obwohl das Filtrat kein Kupfer enthielt, in den Waschwässern bisweilen Spuren davon sich zeigten. Wenn das Filtrat nach Behandlung mit Kaliumferrocyanid stehen blieb, färbte es sich schnell blau und diese Reaktion, die wahrscheinlich die Gegenwart von Wasserstoffperoxyd oder Überschwefelsäure anzeigte, die sich bei der Elektrolyse der Schwefelsäure gebildet haben konnten, legt es nahe, die Flüssigkeit so schnell wie möglich vom Niederschlag zu entfernen, nachdem der Strom unterbrochen ist. Bei den Versuchen 1 und 2 waren in dieser Beziehung keine entsprechenden Maſsnahmen getroffen, und es sind denn auch bei diesen Versuchen die Resultate etwas höher als bei den Versuchen 3—7, wo eine schnelle Entfernung der Flüssigkeit stattfand.

Offenbar ist das beschriebene Verfahren ziemlich schnell, leicht und genau ausführbar, aber die Notwendigkeit, die Flüssigkeit nach Aufhören des Stromes schnell zu entfernen, liegt auf der Hand.

Zweites Verfahren.

In Tabelle 2 sind die Resultate von Versuchen enthalten, die sich von den vorhergehenden nur dadurch unterscheiden, daſs die Flüssigkeit entfernt wurde, ohne daſs der Strom unterbrochen war. Bei diesen Versuchen wurde die Filtration in der Weise ausgeführt, daſs man den Kühler entfernte, Untersatz und Gummiverbindung vom Tiegel abstreifte, und schnell den rechts in Fig. 2 gezeichneten Filtrierapparat an deren Stelle brachte. Die Flüssigkeit wurde dann durch den Tiegel gesaugt und durch Waschwasser ersetzt, bis der Strom aus Mangel an einem Elektrolyten von selbst aufhörte. Der Apparat wurde zuerst mit Wasser und schlieſslich mit Alkohol gewaschen und Tiegel mit Inhalt wurden 10 Minuten lang bei 100 bis 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ergebnisse sind offenbar ausgezeichnet.

Tabelle 2.

Zweites Verfahren: Elektrolyse und Filtration ohne Unterbrechung des Stromes.

Nr.	$CuSO_4.5H_2O$ angew. in g	Vol. der Flüssigkeit in ccm	H_2SO_4 (1:1) in ccm	Strom Amp.	Strom Volt	Zeit in Min.	Theoret. Wert für Cu in g	Gefund. Cu in g	Fehler in g
1	0.5030	50	5	2 4	5 7	5 30	0.1281	0.1278[2]	−0.0008
2	0.5008	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1275	0.1275[3]	0.0000
3	0.5024	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1280	0.1277[2]	−0.0003
4	0.5014	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1277	0.1276[1]	−0.0001
5	0.5018	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1278	0.1278[1]	0.0000

[1] Kein Kupfer im Filtrat oder den Waschwässern. [2] Spur Kupfer im Filtrat. [3] Spur Kupfer in den Waschwässern.

Drittes Verfahren.

Wenn ein Niederschlag so wenig haftend ist, dafs er durch die Flüssigkeit entfernt wird, so kann er auf der Filterschicht in dichtem Zustande gesammelt werden, indem man die Flüssigkeit kontinuierlich in die Vorlage absaugt und dann wieder in die Elektrolysierzelle bringt. Die Anordnung der Apparate für diesen Zweck ist in Fig. 3 dargestellt. Hier ruht die elektrolytische Zelle in dem Tiegelhalter, der auf einem Scheidetrichter befestigt ist, welcher als Vorlage dient und mit der Vacuumpumpe in Verbindung steht. Ein Hahn im Rohr des Tiegelhalters ist zweckmäfsig aber nicht notwendig.

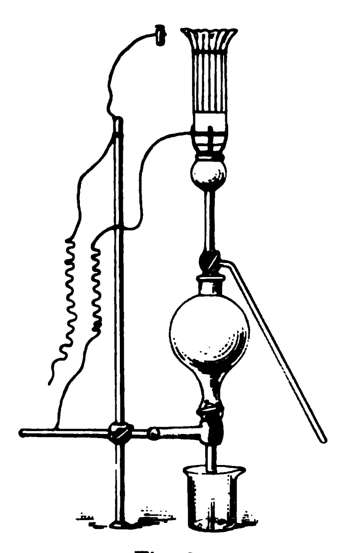


Fig. 3.

Die Benutzung des Apparates ist einfach. Zuerst wird der in der gewöhnlichen Weise mit einer Asbestschicht und Platinblechschnitzeln beschickte Tiegel an der Glaskammer befestigt; die Zelle wird in das Platindreieck gedrückt

und auf den Halter gesetzt. Dann bringt man den Trichter mit der Drahtelektrode an seinen Platz, füllt den Elektrolyten ein und schaltet den Strom ein. Nach Beginn der Elektrolyse wird die Flüssigkeit durch die Vakuumpumpe in regulierbarer Weise abgesaugt und fliefst in das Aufnahmegefäfs. Im allgemeinen wird, bevor noch die obere Elektrode von Flüssigkeit frei wird, der Hahn geschlossen, die Saugpumpe abgenommen und die Flüssigkeit aus der Vorlage entfernt und in die elektrolytische Zelle zurückgegossen. Hierauf setzt man die Pumpe wieder in Gang, öffnet den Hahn und beginnt wieder mit der Filtration.

Sollte der Niederschlag besonders lose sein, so kann er zusammengedrückt werden, indem man die Zelle vollständig unter der Wirkung der Saugpumpe trocken werden läfst. Der Elektrolyt wird so in Bewegung gehalten und lose Teilchen des Niederschlages werden auf der Filterschicht gesammelt. Von Zeit zu Zeit wird die Vorlage entleert und die Zelle wieder gefüllt. Nach Beendigung der Elektrolyse, die sich aus einer geeigneten Prüfung des Filtrates ergibt, wird die Flüssigkeit durch den Tiegel gesaugt und durch Wasser von oben ersetzt bis der Strom zu fliefsen aufhört. Die Elektroden werden abgenommen, das Glasrohr entfernt und das Waschen des Tiegels und seines Inhalts hinreichend lange fortgesetzt, wobei man dafür Sorge trägt, dafs bei schwammigen Nieder-

Tabelle 3.

Drittes Verfahren: Elektrolyse mit kontinuierlicher Filtration.

Nr.	$CuSO_4.5H_2O$ angew. in g	Vol. der Flüssigkeit in ccm	H_2SO_4 (1 : 1) in ccm	Strom		Zeit in Min.	Theoret. Wert für Cu in g	Gefund. Cu in g	Fehler in g
				Amp.	Volt				
1	0.5013	50	5	2 4	5 7	5 20	0.1277	0 1280[2]	+0.0003
2	0 5003	50	5	2 4	5 7	5 20	0.1274	0.1276[3]	+0.0002
3	0.5015	50	5	2 4	5 7	5 20	0 1277	0.1279[1]	+0.0002
4	0.5001	50	5	2 4	5 7	5 20	0.1274	0.1274[1]	0.0000
5	0.5041	50	5	2 4	5 7	5 20	0.1284	0.1285[2]	+0.0001

[1] Kein Kupfer im Filtrat und den Waschwässern. [2] Spur Kupfer im Filtrat. [3] Spur Kupfer in den Waschwässern.

schlägen genügend Zeit bleibt, dafs absorbierte Materialien fortgesaugt werden. Tiegel und Inhalt werden wie gewöhnlich getrocknet, geglüht und gewogen. Diese Arbeitsweise wurde gleichfalls an der Elektrolyse von Kupfersulfat geprüft. Die experimentellen Einzelheiten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die Resultate zeigen, dafs keine Schwierigkeit besteht, bei der kontinuierlichen Filtration während des Verfahrens genaue Resultate zu erhalten, und dafs die Zeit, die zur vollständigen Abscheidung erforderlich ist, etwas kürzer ausfällt, wenn die Flüssigkeit durch Filtration in Zirkulation erhalten wird.

Viertes Verfahren.

Eine weitere Ausführungsform des Apparates bei dem der Platinfiltertiegel durch einen Porzellanfiltertiegel ersetzt wird, ist in Fig. 4 dargestellt. Bei diesem Apparat ist es notwendig, die Verbindung mit der im Tiegel befindlichen Elektrode von oben herzustellen, und zwar geschieht dies durch eine Kette aus Platindraht, wie die Figur zeigt. Bei der Zusammensetzung und Anwendung des Apparates wird ein Platinblech mit feinen Löchern (*c*) auf den mit gröfseren Löchern versehenen Boden des Porzellantiegels (*A*) gelegt. Auf diese Platinscheibe kommt die Asbestschicht (*a*) in der gewöhnlichen Weise und auf dieser liegen Platinschnitzel (*b*) in einer Schicht von passender Dicke, welche wiederum von einer anderen gelochten Platinscheibe bedeckt sind; diese Scheibe ist mit einer Drahtkette (*e*) verbunden, die im Tiegel zusammengelegt werden kann. Dieser Apparat wird geglüht und gewogen und mit einer Kammer zur Aufnahme des Elektrolyten verbunden. Die andere Elektrode (*f*) in einen Trichter (*D*) wird in der gezeichneten Weise eingeführt. Der Apparat ist nur für die Anwendung der Methode der kontinuierlichen Filtration brauchbar und er wird genau so gehandhabt wie der Apparat des dritten Verfahrens. Die experimentellen Einzelheiten sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

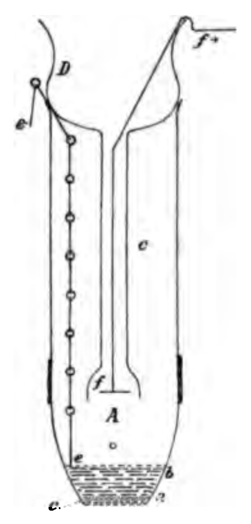


Fig. 4.

Mit all den beschriebenen Verfahren können ziemlich schnelle und genaue elektrolytische Bestimmungen ausgeführt werden ohne

Tabelle 4.

Viertes Verfahren: Elektrolyse und kontinuierliche Filtration unter Anwendung eines Porzellantiegels.

Nr.	$CuSO_4 . 5H_2O$ angew. in g	Vol. der Flüssigkeit in ccm	H_2SO_4 (1 : 1) in ccm	Strom Amp.	Strom Volt	Zeit in Min.	Theoret. Wert für Cu in g	Gefund. Cu in g	Fehler in g
1	0.5025	50	5	2 3 4	6 8 10	5 15 10	0.1280	0.1277[2]	−0.0003
2	0.5009	50	5	2 3 4	6 8 10	5 15 15	0.1276	0.1279[1]	+0.0003
3	0.5025	50	5	2 4	6 10	5 25	0.1280	0.1278[1]	−0.0002
4	0.5011	50	5	2 4	6 10	5 25	0.1276	0.1273[3]	−0.0003
5	0.5018	50	5	2 4	6 10	5 25	0.1277	0.1276[2]	−0.0001

[1] Kein Kupfer im Filtrat oder den Waschwässern. [2] Spur Kupfer im Filtrat. [3] Spur Kupfer in den Waschwässern.

Anwendung von Motoren oder von besonderen Rührapparaten, und ohne grofse und teure Platingeräte. Die Benutzung des Filtertiegels als Teil einer elektrolytischen Zelle ermöglicht die Ausnutzung von Operationen und Versuchsbedingungen, bei denen dem Niederschlag der Grad von Kompaktheit mangelt, der bei gewöhnlichen Elektrolysen erforderlich ist. Demnach ist zu hoffen, dafs durch diese Vorrichtung der Anwendungsbereich der Elektroanalyse erweitert wird.

Es ist klar, dafs bei dem ersten und dem zweiten Verfahren ein und derselbe Saugapparat zur Ausführung der Filtrationen für viele Zellen benutzt werden kann, so dafs mehrere Elektrolysen nacheinander begonnen und nebeneinander ausgeführt werden können ohne Zeitverlust für den Analytiker.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. März 1908.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen.

LXII.

Über Vanadin-Eisenlegierungen.

Von

R. VOGEL und G. TAMMANN.

Mit 2 Figuren im Text.

Zur Aufklärung der Konstitution der Vanadin-Eisenlegierungen wurde ihr Zustandsdiagramm ausgearbeitet und ihre Struktur mikroskopisch untersucht. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Fe-reicheren Legierungen diente ein aluminothermisch dargestelltes Ferrovanadin, das einer Analyse des Herrn Dr. LAUTSCH zufolge 72.9 % Fe und 26.8 % V enthielt. Auf der Abkühlungskurve dieser Legierung fand sich zwischen 1451 und 1441° ein Krystallisationsintervall, die Legierung ist demnach als Glied einer Reihe von Mischkrystallen aufzufassen, was durch die Struktur der Legierung, welche nur eine einzige Krystallart enthielt, bestätigt wird. Mit Hilfe dieser Legierung wurden die Fe-reicheren Legierungen durch Zusammenschmelzen mit Eisen in Porzellanröhren dargestellt und ihre Abkühlungskurven bestimmt. Die Darstellung der Legierungen mit höherem Vanadingehalt versuchten wir zunächst durch Zusammenschmelzen von Eisen und Vanadin. Als Ausgangsmaterial wurde Eisen verwandt, dessen Zusammensetzung früher[1] angegeben ist. Die Darstellung des Vanadins geschah auf aluminothermischem Wege. Vanadinsaures Ammonium von KAHLBAUM wurde in einer Porzellanschale so lange auf etwa 250° erhitzt, bis aus dem gelbbraunen Produkt alles Ammoniak entwichen war; hierzu war etwa 10stündiges Erhitzen erforderlich. Erhöhte man die Temperatur noch weiter, so schmolz das sich bildende V_2O_5 und war dann schwierig von der Porzellanschale abzulösen. Beim Arbeiten mit

[1] *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 387.

V_2O_5 ist Vorsicht zu empfehlen, da es scheint, als ob der eingeatmete V_2O_5-Staub Entzündung der Schleimhäute hervorruft. Zur aluminothermischen Reduktion wurden auf 50 g Metall berechnete Mengen von V_2O_5 und Aluminiumgries (5 % Al weniger als theoretisch erforderlich, um die Bildung einer Legierung von V und Al zu verhindern) innig gemengt und in hessischen Tiegeln abgebrannt. Die Reaktion verlief glatt innerhalb 2—3 Sekunden. Das Metall flofs dabei leicht zu einem einzigen Regulus zusammen, dessen Gewicht 60—75 % der möglichen Ausbeute betrug.

Eisen-Vanadin-Siliciumlegierungen.

Versuche, Legierungen mit mehr als etwa 30 % V durch Zusammenschmelzen von Eisen oder der 26.8 %igen Legierung mit Vanadin darzustellen, führten zu keinem Resultat, denn das Vanadin bedeckte sich leicht, auch im H-Strom, mit einer schwarzen Haut. Das Eisen schmolz leicht zusammen und löste nur wenig Vanadin, auch wenn man die Temperatur bis über den Schmelzpunkt des Vanadins auf 1800—1900° steigerte. Infolgedessen wurden die Legierungen mit mehr als 30 % V durch aluminothermische Reduktion berechneter Gemische von Fe_2O_3 und V_2O_5 dargestellt.

Die Reaktion verlief auch hier stets glatt, ihre Geschwindigkeit verringerte sich mit abnehmendem Vanadingehalt der Legierungen und die Ausbeute hielt sich regelmäfsig in den Grenzen von 60—76 %. Die in ungeschützten hessischen Tiegeln hergestellten Legierungen sowie auch das Vanadin enthielten zwischen 6.03 und 8.93 % Silicium, welches während der Reduktion aus den Tiegelwandungen aufgenommen wurde. Aufserdem stellte sich heraus, dafs sich das berechnete Verhältnis von Eisen und Vanadin bei der Reaktion um durchschnittlich 8.5 % zugunsten des Eisens verschob. Die Legierungen bis zu 50 % V wurden in Porzellanröhren, die vanadinreicheren in Magnesiaröhren umgeschmolzen, und da die Schmelzen dünnflüssig waren und das Porzellanschutzrohr des Thermoelementes wenig angriffen, so gelang es ohne besondere Schwierigkeiten ihre Abkühlungskurven zu bestimmen. Über 70 % V hinaus, wo die Temperatur von 1600° überschritten werden mufste und das Thermoelement infolge Weichwerdens des Porzellanschutzrohres nicht mehr zu brauchen war, wurde versucht, die Abkühlungskurven photometrisch mit Hilfe des Wanner-Pyrometers zu bestimmen. Bei einiger Übung gelingt es, ziemlich regelmäfsig verlaufende Abkühlungskurven zu

erhalten, auf denen die durch Krystallisation verursachten Wärmeeffekte deutlich wahrnehmbar waren, doch kommen natürlich auch grofse Einstellungsfehler bis 40° nicht selten vor. Die Bedingung, unter welcher die Angaben des Pyrometers allein streng richtig sind, dafs die zu untersuchende Strahlung die eines absolut schwarzen Körpers sei, ist hier nicht ganz erfüllt. Daher sind die wahren Temperaturen wohl noch etwas höher gewesen als die gemessenen. Dämpfe, welche die von der Oberfläche der Schmelze ausgesandte Strahlung hätten absorbieren können, wurden nicht wahrgenommen.

Die Legierungen mit 0—50 % V wurden auf 1600°, die mit 50—100 % V auf 1600—1900° erhitzt und die Abkühlungskurven von 1600° ab ab gewöhnlich bis etwa 1100° verfolgt. Alle Temperaturen sind auf die Skala des Luftthermometers reduziert. Die Resultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben und in Fig. 1 graphisch

Tabelle 1.

V-	Fe-	Si-	Beginn	Ende	Umwandlung
Gehalt der Legierungen in Gewichtsprozenten			der Krystallisation in °		
*24.51	67.99	7.5	1393	1365	1120
29.13	63.37	7.5	1357	1335	1170
*33.76	58.74	7.5	1339	—	
38.38	54.12	7.5	1350	1335	
43.01	49.49	7.5	1367	1343	1170
47.63	44.87	7.5	1377	1351	1220
*52.26	40.24	7.5	1379	1371 Haltepunkte:	
56.88	35.62	7.5	1451	1365	
61.51	30.99	7.5	1524	1398	
80.01	12.49	7.5	1630	1340	
*92.50	—	7.5	1680	—	

* Analysiert.

dargestellt. Da die Vanadin-Eisenlegierungen, auf die sich Fig. 1 bezieht, durchweg 6—8 % Silicium enthielten, so ist auch für die Konzentration V = 0 nicht der Schmelzpunkt des reinen Eisens, sondern der eines Silicium-Eisens mit 7.5 % Silicium eingetragen; auf den fast konstanten Si-Gehalt ist auf der Konzentrationsachse keine Rücksicht genommen. Fig. 1 bezieht sich also auf eine Legierungsreihe von nahezu konstantem Si-Gehalt, oder wir haben es hier mit einem Schnitt durch das Dreistoffsystem Eisen-Vanadin-Silicium parallel der Eisen-Vanadinachse zu tun.

Das Verständnis der Vorgänge in diesem Schnitt wird wesentlich erleichtert, wenn wir das Resultat der Untersuchung der Si freien Eisen-Vanadinmischungen vorwegnehmen. Vanadin und Eisen bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen und die Kurve des Beginnes der Krystallisation dieser Reihe von Mischkrystallen hat ein Minimum bei 32 % V. Durch Beimengung von Silicium wird dieses Minimum, wie man beim Vergleich von

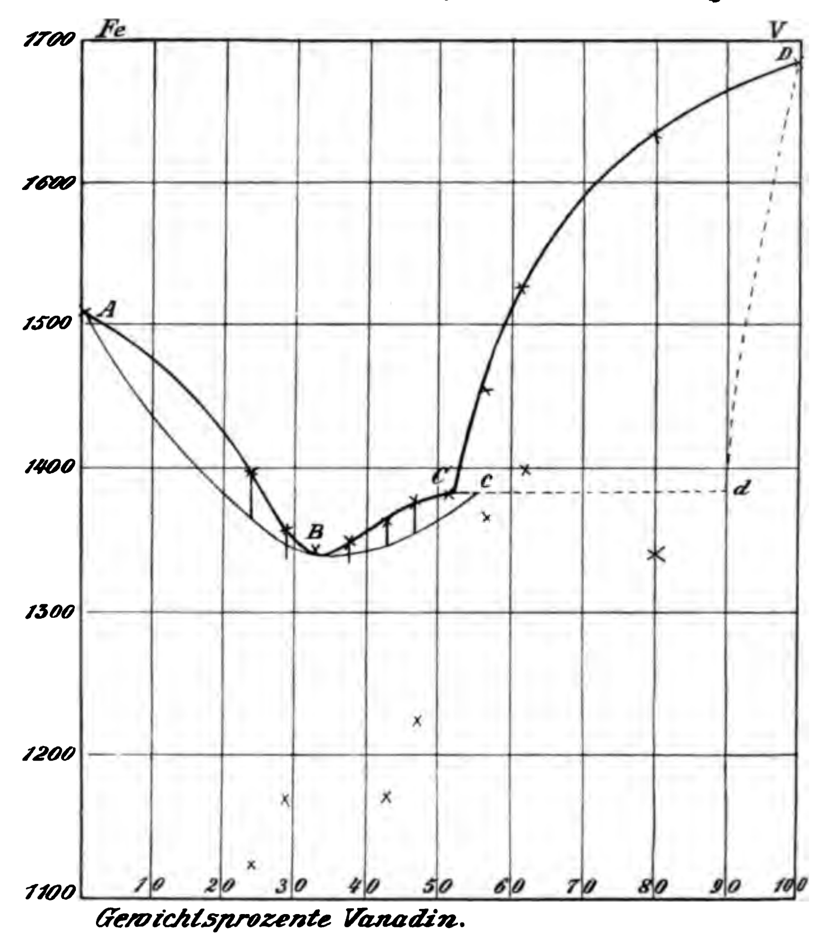


Fig. 1. Schmelzpunkte der Vanadin-Eisenlegierungen mit 7.5 % Silicium.

Fig. 1 und 2 sieht, zu tieferen Temperaturen verschoben. Außerdem tritt bei 1380° eine Mischungslücke auf, welche von etwa 55 % bis vielleicht 90 % V reicht. Für diese Auffassung sprechen folgende Gründe:

1. Die von 1300° abgeschreckten Legierungen mit 20—50% V (V-ärmere Legierungen mit einem Si-Gehalt von 7.5% wurden nicht untersucht) bestehen aus unter sich homogenen Polyedern.[1] Es

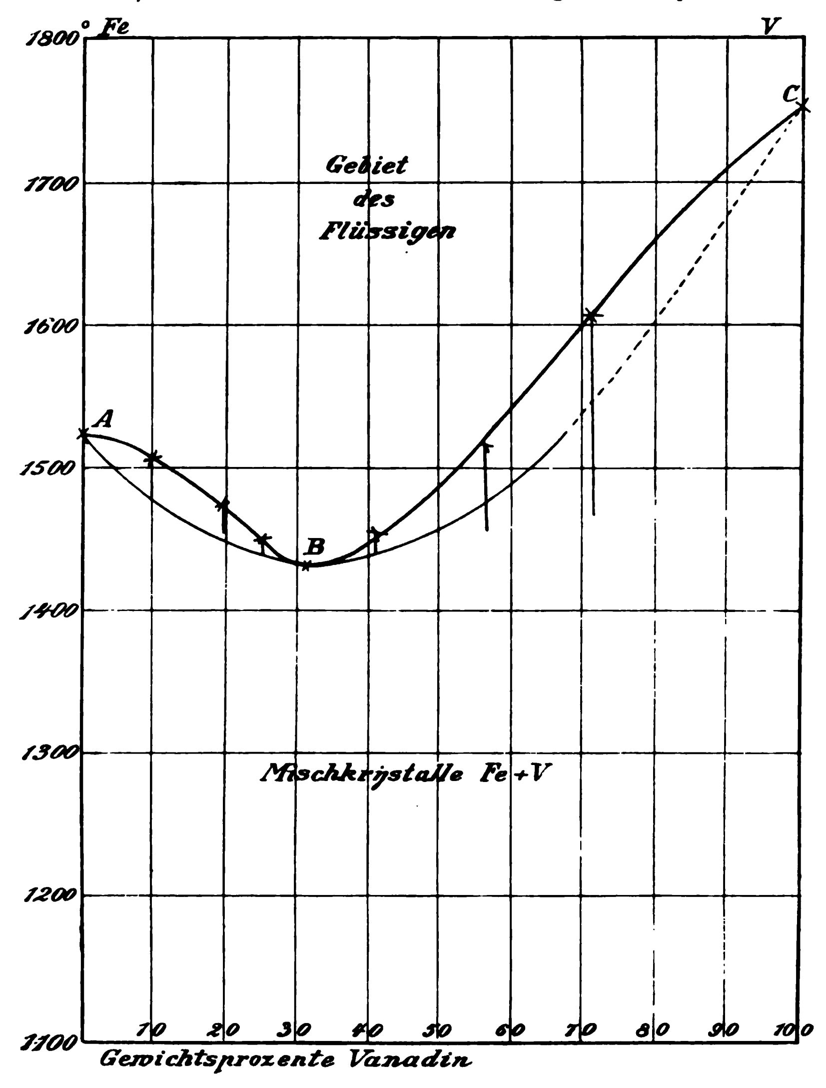


Fig. 2. Zustandsdiagramm der Vanadin-Eisenlegierungen.

[1] Zur mikroskopischen Untersuchung geeignete Schliffe der Fe—V—Si-Legierungen wurden erhalten durch Schleifen der Legierungen auf Glas unter Verwendung von Seifenlösung und feinstem Schmirgel. Als Ätzmittel diente erhitztes Königswasser.

liegt also in diesem Konzentrationsgebiet eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen vor, worauf ja auch die thermischen Erscheinungen bei der Krystallisation der Schmelzen hindeuten.

2. beobachtet man in dem Gebiet von 55—80 % V zwei deutliche Wärmeeffekte auf den Abkühlungskurven. Der eine entspricht dem Beginn der Krystallisation auf der Kurve *CD* und der andere tritt ziemlich unregelmäfsig etwa bei der Temperatur der Horizontalen *Cd* ein. In diesem Gebiet enthalten die Legierungen auch nach dem Abschrecken zwei verschiedene Strukturelemente, welche wir wohl als die gesättigten Mischkrystalle *c* und *d* ansprechen können.

In den krystallisierten Legierungen mit 20—52 % V tritt zwischen 1100 und 1250° eine Umwandlung auf. Kühlt man diese Legierungen langsam ab, so werden sie mit Ausnahme der Legierung mit dem minimalen Schmelzpunkt B, welche 32 % V enthält, inhomogen. Auf den Abkühlungskurven konnte aber ein thermischer Effekt, der dieser Änderung der Struktur entspricht, nicht aufgefunden werden. Deshalb wurde die Temperatur der Strukturänderung für mehrere Legierungen durch Abschrecken von verschiedenen Temperaturen untersucht. Die auf thermischem Wege nicht auffindbare Temperatur der Umwandlung wurde in dieser Weise für vier Legierungen festgestellt. Ihre Temperaturen sind in Fig. 1 durch die Kreuze zwischen 1100 und 1250° bezeichnet. Über die Ursachen dieser Umwandlung könnten auf Grund unserer Beobachtungen verschiedene Vermutungen geäufsert werden. Eigentümlich ist es, dafs die Legierung mit dem minimalen Schmelzpunkt sowohl nach schneller als auch nach langsamer Abkühlung homogen bleibt, während sich in den Legierungen mit mehr oder weniger Vanadin bei langsamer Abkühlung eine Strukturänderung vollzieht. Das eine Ende der Mischungslücke haben wir in Fig. 1 zu etwa 55 % V angenommen, weil bei dieser Konzentration die Kurve des Endes der Krystallisation die Horizontale *Cd* schneidet. Für die Lage des anderen Endes der Mischungslücke *d* haben wir keinerlei Anhaltspunkte. Doch dafs auch siliciumhaltiges Vanadin im krystallisierten Zustande Eisen aufzunehmen vermag, ist ja sehr wahrscheinlich.

Schliefslich sei bemerkt, dafs die aluminothermisch dargestellten Si-haltigen Legierungen beim Umschmelzen ihre Struktur nicht veränderten und sich auch betreffs der Umwandlung zwischen 1100 und 1250° genau so verhalten wie die Legierungen nach dem Umschmelzen.

Eisen-Vanadinlegierungen.

Nahezu siliciumfreie Legierungen erhielten wir auf aluminothermischem Wege, wenn der Tiegel, in welchem die Reaktion stattfand, mit einer Fütterung aus „geschmolzener“ Magnesia (von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt) versehen wurde. Die Magnesia wurde mit Wasser zu einem Brei angerührt und die Fütterung langsam an der Luft trocknen gelassen, da sie bei raschem Trocknen leicht rissig wird.

Zufolge Analyse betrug der Siliciumgehalt der Legierungen jetzt nur noch durchschnittlich 1 °/₀. Vermutlich rührt der Si-Gehalt von Verunreinigungen der zur Fütterung der Tiegel verwandten Magnesia her, in welcher nicht unerhebliche Mengen von Kieselsäure und Schwefel vorhanden waren. Daher dürfte die Magnesia usta, obwohl die mit ihr hergestellte Fütterung leicht abbröckelt und rissig wird, wegen ihrer gröſseren Reinheit vorzuziehen sein. Das Umschmelzen und die Aufnahme der Abkühlungskurven war bei diesen Legierungen wesentlich schwieriger als bei den stark Si-haltigen Legierungen, da jene Schmelzen weniger dünnflüssig waren und die einzelnen Metallstücke schwer zu einem einheitlichen Regulus zusammenflossen.

Die Resultate der thermischen Untersuchung sind aus Tabelle 2 und Fig. 2 ersichtlich.

Tabelle 2.

V-Gehalt der Legierungen in Gewichtsprozente	Beginn der Krystallisation in °	Ende
0	Smp. von Eisen 1525	
10	1509	1479
20	1475	1458
26.8	1451	1441
*31.5	1435	—
41.5	1458	1444
*51.5	1503	1460
56.5	1517	1465
*71.5	1603	?
*100	Smp. von Vanadin 1750	

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation *ABC* hat ein ausgeprägtes Minimum. Von dem Minimum *B* steigt die Schmelzkurve ziemlich geradlinig zum reinen Vanadin. Der Schmelzpunkt des Vanadins, welcher gewöhnlich zu 1680° angenommen wird, wurde

durch Aufnahme der Abkühlungskurve des geschmolzenen Vanadins auf photometrischem Wege bestimmt. Hierzu wurde die Temperatur auf 1950° gesteigert; wiederholte Versuche ergaben regelmäfsig einen deutlichen Helligkeitshaltepunkt von 50 Sek. Zeitdauer zwischen 1700 und 1800°. Das Mittel aus den verschiedenen Beobachtungen ergibt 1750 ± 30°. Da auch dieses Vanadin zufolge der Analyse 1.21 % Si enthielt, so ist dieser Wert für den Schmelzpunkt von Vanadin wahrscheinlich etwas zu niedrig. Vanadin schmilzt also höher als bisher angenommen wurde. Vermutlich enthielt das bei den früheren Schmelzpunktsbestimmungen verwandte Vanadin gröfsere Mengen Silicium oder andere Beimengungen. Aufserdem trat auf den Abkühlungskurven des Vanadins, und zwar nur auf denen des Vanadins bei etwa 1650° ein zweiter Haltepunkt auf, dessen Zeitdauer bei wiederholtem Umschmelzen desselben Regulus sehr deutlich zunahm. Die Ursache dieses Haltepunktes dürfte daher wohl durch Lösung der Substanz des Magnesiaschmelzrohres oder durch die Aufnahme von Oxyden oder Nitriden bedingt sein. Für diese Annahme spricht auch die Veränderung, welche die Struktur des Vanadins bei wiederholtem Erhitzen über die Schmelztemperatur erleidet. Während man vor dem Umschmelzen auf der geätzten Schliffläche des Vanadins nur grofse Polygone, getrennt durch feine dunkle Linien erblickt, gewahrt man nach dem Schmelzen, besonders nach den Rändern des Schliffes zu ein zweites Strukturelement, das sich beim Ätzen mit HNO_3 schwarz färbt.

Alle Vanadinstahle krystallisieren ihren Abkühlungskurven zufolge mit Ausnahme der niedrigst schmelzenden Legierung mit 32 % V, welche bei einer Temperatur vollständig krystallisiert, in Temperaturintervallen und bestehen demnach aus einer ununterbrochenen Reihe von Mischkrystallen. Eisen und Vanadin sind also sowohl in flüssigem als auch in festem Zustande in allen Verhältnissen mischbar.

Durch die mikroskopische Untersuchung der Struktur[1] der Vanadinstahle wird dieser Befund im allgemeinen die aus der 26.8 % V enthaltenden Legierung hergestellten V-ärmeren Legierungen bestanden durchweg aus unter sich fast homogenen Polyedern. Auch dle aluminnthermisch hergestellten Legierungen mit mehr als 30 % V hatten diese Struktur, nur ausnahmsweise zeigten sich

[1] Die Herstellung der Schliffe bereitet im Gegensatz zu den zuerst dargestellten stark Si-haltigen Legierungen keinerlei Schwierigkeiten. Die Schliffflächen liefsen sich leicht mit HNO_3 ätzen.

zwischen den Trennungslinien der Polygone verschwindende fremde Beimengungen. Nach dem Umschmelzen der aluminothermisch hergestellten Legierungen im Magnesiarohr trat hauptsächlich an der Rinde der Legierungen zwischen grofsen homogenen Krystallen ein Strukturelement von eutektischen Gefüge auf, welches sich wahrscheinlich entweder durch Aufnahme von Kohle oder von Oxyden gebilden hatte.

Die Vanadinstahle weisen glänzende grobkrystallinische Bruchflächen auf und sind mit Ausnahme der sehr Fe-reichen hart und ziemlich spröde, lassen sich jedoch noch feilen und etwas hämmern ohne zu zerspringen. Ein Siliciumgehalt von 7.5 % steigert die Härte und Sprödigkeit soweit, dafs sie sich nicht mehr bearbeiten lassen und beim Hämmern wie Glas zerspringen. Gleichzeitig erhöht sich ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuren. Die nahezu Si-freien Legierungen werden von HNO_3 leicht angegriffen, die mit 7.5 % Si nur von erhitztem Königswasser. Die Umwandlungen des reinen Eisens sind schon bei einer Legierung mit 10 % V, deren Abkühlungskurve bis 500° verfolgt wurde, thermisch nicht mehr nachweisbar.

Dafs Eisen und Vanadin eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden, wird gewifs jedem auffallen, der an die Mendelejeffsche oder Lothar Meyersche Anordnung der Elemente denkt. Diese Anordnungen bringen aber die Elemente verschiedener natürlicher Gruppen im engeren Sinn durcheinander. Orientiert man sich über die Stellung von Eisen und Vanadin in einer Anordnung, welche besondere Rücksicht auf die natürlichen Gruppen im engeren Sinne nimmt, indem sie wie die Staigmüllersche Anordnung nur die Elemente je einer natürlichen Gruppe zusammenstellt, so kommen die natürlichen Gruppen im engeren Sinn der Elemente mit hohem Schmelzpunkt in die Mitte des periodischen Systemes zu stehen, wie die folgende Anordnung zeigt.

Si							
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag
	Ta	W		Os	Ir	Pt	Au

Wir wissen, dafs Eisen mit Kobalt und Nickel, mit Mangan und Chrom[1] lückenlose Reihen von Mischkrystallen bilden; dafs das

[1] Die aluminothermisch dargestellten Legierungen, Treitschke und Tammann, *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 402.

dem Cr benachbarte Vanadin ebenfalls mit Eisen eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bildet, ist hiernach nicht mehr auffallend, da ja sowohl Titan als auch Silicium, welche dem Eisen noch ferner stehen, mit krystallisiertem Eisen, wenn auch nicht in allen Verhältnissen so doch begrenzte Reihen von Mischkrystallen bilden. Die Tatsache, daſs die Elemente vom Titan (exkl.) bis zum Kupfer (exkl.) in obiger Anordnung mit dem Eisen lückenlose Reihen von Mischkrystallen bilden, hat ihren Grund wohl nicht darin, daſs diese Elemente einander chemisch besonders nahe stehend, also gleich konstituiert sind, sondern ist wohl auf die hohe Schmelztemperatur dieser Elemente zurückzuführen.[1]

[1] *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 446.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. März 1908.

Über die Bestimmung von Aluminium in Mineralien.[1]

Von

F. Willy Hinrichsen.

Mit 3 Figuren im Text.

Bei der Analyse von Mineralien wird im allgemeinen der Aufschlufs der Silicate durch Flufssäure in Gegenwart von Schwefelsäure bewirkt. Dieses Verfahren mufs angewendet werden, wenn es sich um die Bestimmung von Alkalien handelt, mithin Aufschliefsen mit Natriumkaliumcarbonat nicht angängig ist. Gelegentlich einer gröfseren Untersuchung über den Tonerdegehalt feuerfester Steine stellte sich heraus, dafs beim Abrauchen des Materiales mit Schwefelsäure-Flufssäure niedrigere Zahlen für den Aluminiumgehalt bei der üblichen Fällung mit Ammoniak erhalten wurden als nach Aufschlufs mit Natrium-Kaliumcarbonat. Da dieses Ergebnis in allen Fällen erzielt wurde, entstand die Frage, worauf die Verluste an Tonerde im Falle des Aufschlusses mit Flufssäure zurückzuführen wären.

Zuerst wurde die Annahme geprüft, ob etwa Aluminiumfluorid, das sich aus der Flufssäure und Tonerde anfänglich gebildet haben konnte, an sich flüchtig sei. Zu diesem Zwecke wurden von einer Lösung von Aluminiumsulfat 20 ccm, die einer Menge von 0.1575 g Al_2O_3 entsprachen, mit Ammoniak gefällt, das gefällte Aluminiumhydroxyd mit 5 ccm einer $40\,^0/_0$igen Flufssäure zur Trockne eingedampft und auf dem Gebläse geglüht. Im Versuch 3 und 4h wurden zunächst wieder 20 ccm der Aluminiumsulfatlösung für sich zur Trockne verdampft und die Tonerde geglüht, sodann zu der geglühten Tonerde 5 ccm Flufssäure hinzugefügt, eingedampft und wieder geglüht.

Folgende Zahlen wurden erhalten:

---

[1] Abdruck aus den Mitteilungen des Kgl. Materialprüfungsamtes zu Grofs-Lichterfelde-West 1907.

Tabelle 1.

Flüchtigkeit von Aluminiumfluorid.

Nr. des Versuchs	Behandlungsweise	Angew. Menge in g	Gef. Menge in g	Verlust in g	Verlust in % der angew. Tonerde
1	Gefälltes Aluminiumhydroxyd + HFl eingedampft u. geglüht	0.1575	0.1528	0.0047	3.0
2	desgl. zweimal wiederholt	0.1575	0.1514	0.0061	3.9
3	Geglühte Tonerde behandelt wie oben	0.1575	0.1545	0.0030	1.9
4	desgl. zweimal wiederholt	0.1575	0.1543	0.0032	1.9

Aus den Versuchen ergibt sich, dafs stets Abnahmen zu bemerken waren. Die Verluste an Aluminium waren etwas gröfser bei Anwendung von gefälltem Hydroxyd als von geglühtem, da bei letzterem Bildung von Fluorid durch Einwirkung der Flufssäure nur in geringerem Mafse vor sich ging. Das Glühen der Tiegel erfolgte bei aufgelegtem Deckel. An den Wänden der Tiegel befand sich nach dem Glühen ein weifser Beschlag von Tonerde, der wohl durch Sublimation des Fluorids und nachherige Umsetzung mit dem Sauerstoff der Luft entstanden war. Das Aluminiumfluorid ist demnach tatsächlich bei den angewandten Wärmegraden etwas flüchtig. Jedoch sind die hierdurch bedingten Verluste, die bei aufgelegtem Deckel höchstens gegen 4 % des Wertes betragen, keineswegs ausreichend, um die grofsen Unterschiede zu erklären, die erfahrungsgemäfs zwischen den nach dem Schwefelsäure-Flufssäure-Verfahren und den durch Aufschlufs mit Alkalicarbonaten erhaltenen Zahlen bestehen. Denn hier handelte es sich in einzelnen Fällen um Minderbeträge bis zu 30 % des Wertes der angewandten Tonerde. Es mufste demnach noch eine andere Fehlerquelle vorhanden sein.

Hierfür lagen Andeutungen vor in der Beobachtung, dafs es aufserordentlich schwierig ist, aus dem Gemisch des Materiales mit Schwefelsäure und Flufssäure die letztere vollständig zu entfernen. Selbst wenn die Erhitzung längere Zeit so stark vorgenommen wurde, dafs reichlich Dämpfe von Schwefeltrioxyd entwichen, blieben noch gewisse Mengen der an sich so flüchtigen Flufssäure zurück. Denn wenn man nach dem Abkühlen etwas Wasser hinzufügte und von neuem erhitzte, trat stets noch Ätzung eines über den Tiegel gebrachten Uhrglases ein. Diese Beobachtung legte den Gedanken nahe, dafs möglicherweise beim nachherigen Fällen des Aluminiums

mit Ammoniak sich Ammoniumfluorid bilden könnte, welches vielleicht die quantitative Fällung der Tonerde verhindern könnte gemäfs der Gleichung:

(1) $$Al(OH)_3 + 3NH_4Fl = AlFl_3 + 3NH_4OH.$$

Es müfste demnach bei der Fällung des Aluminiums durch Ammoniumhydroxyd bei Gegenwart von Fluorionen ein Gleichgewicht sich einstellen, das in folgender Gleichung seinen Ausdruck fände:

(2) $$AlFl_3 + 3NH_4OH \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3NH_4Fl.$$

Es wäre also hier eine ähnliche Reaktion anzunehmen wie bei der Fällung des Magnesiums durch Ammoniak bei Gegenwart von Chlorionen. Bekanntlich verläuft auch dieser Vorgang nie quantitativ; bei genügendem Überschufs von Chlorammonium findet vielmehr überhaupt keine Fällung von Magnesiumhydroxyd mehr statt. Die Ähnlichkeit beider Reaktionen folgt ohne weiteres aus dem Vergleich der obenstehenden Formel (2) mit der Gleichung (3) für das Gleichgewicht zwischen Magnesiumchlorid und Ammoniumhydroxyd:

(3) $$MgCl_2 + 2NH_4OH \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl.$$

Um diese Annahme zu prüfen, wurden zunächst Versuche darüber angestellt, ob überhaupt gemäfs Gleichung (1) die Gegenwart von Ammoniumfluorid die quantitative Fällung der Tonerde zu verhindern vermag.

Zu diesem Zweck wurden je 20 ccm einer Lösung von Aluminiumsulfat von bestimmtem Gehalt auf Zusatz wechselnder Mengen von Ammoniumfluorid mit Ammoniak versetzt, bis eben Blaufärbung zugesetzter Lackmustinktur eintrat. Das Fluorammonium war durch Neutralisieren von reiner Flufssäure mit reinem Ammoniak, Einengen in einer Platinschale, Ausfällen mit Alkohol und Trocknen bei 105° dargestellt. Es wurde stets soviel Wasser hinzugefügt, dafs die Gesamtflüssigkeitsmenge in allen Fällen 75 ccm betrug. Die Lösung wurde aufgekocht, das gefällte Aluminiumhydroxyd abfiltriert und auf dem Gebläse scharf geglüht.

Folgende Zahlen wurden erhalten:

(S. Tabelle 2, S. 86.)

20 ccm der Lösung von schwefelsaurer Tonerde ergaben einen Gehalt von 0.1575 g Al_2O_3 (Lösung I).

Tabelle 2.

Einflufs von Fluorammonium auf die Fällung des Aluminiums mit Ammoniak.

Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Lösung	Angew. Menge Al_2O_3 in g	Zugesetzte Menge NH_4Fl in g	Gefundene Menge Al_2O_3 in g	Verlust in g	Verlust in % der angew. Tonerde
1	I	0.1575	0	0.1575	0	0
2	I	0.1575	0.001	0.1576	0	0
3	I	0.1575	0.010	0.1574	0.0001	0.1
4	I	0.1575	0.100	0.1554	0.0021	1.33
5	II	0.1566	0	0.1566	0	0
6	II	0.1566	0.100	0.1550	0.0016	1.02
7	II	0.1566	0.200	0.1358	0.0208	13.28
8	II	0.1566	0.300	0.0900	0.0666	42.40
9	II	0.1566	0.400	0.0636	0.0930	52.62
10	II	0.1566	0.450	0.0224	0.1342	85.69
11	II	0.1566	0.600	0	0.1566	100

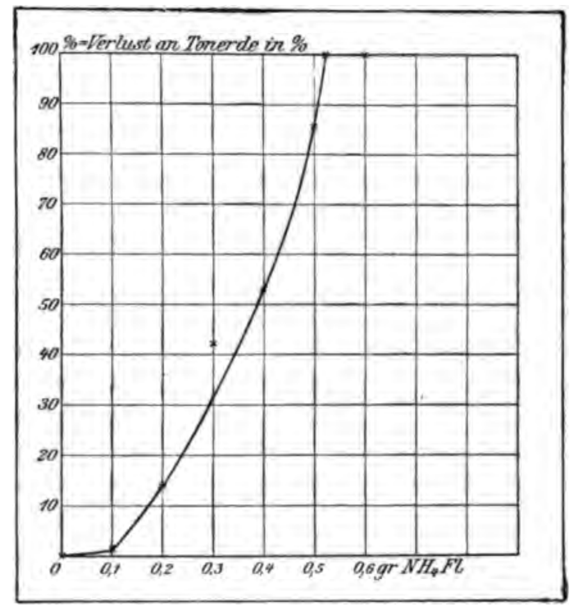


Fig. 1.

In einer neuen Lösung von Aluminiumsulfat entsprachen 20 ccm einem Gehalt von 0.1566 g Al_2O_3 (Lösung II).

Trägt man den Verlust, ausgedrückt in Prozenten der angewandten Tonerde, als Ordinate, die Menge des zugesetzten Ammo

ımfluorids in Grammen als Abszisse ein, so gelangt man zu beigendem Schaubild (Fig. 1).

Aus dem Verlauf der Schaulinie, welche die Abhängigkeit der ınerdefällung von dem Gehalt der Lösung an Ammoniumfluorid rstellt, folgt, dafs bei der angewandten Lösung II 100 % Verlust ıtritt, d. h. also überhaupt kein Aluminiumhydroxyd mehr durch nmoniak gefällt wird, wenn die Menge des zugesetzten Ammoniumorids etwa 0.5 g beträgt. Tatsächlich wurde bei etwas gröfseren əngen Fluorammonium durch Ammoniak in der Wärme kein ederschlag mehr erzeugt. In der Kälte scheidet sich dagegen ı krystallinischer Bodensatz ab, der sich beim Erwärmen wieder ıt. Die Krystalle bestehen anscheinend aus einem Doppelsalz n Aluminium- und Ammoniumfluorid $(NH_4)_3 AlFl_6$, dessen Zummensetzung also dem Kryolith Na_3AlFl_6 entspricht.

Die Analyse der Krystalle ergab:

Al_2O_3 : 25.7 % und NH_4 : 28.3 %, während sich aus der Formel $H_4)_3 AlFl_6$ berechnet:

Al_2O_3 : 26.13 % und NH_4 : 27.71 %. Die kleinen Unterschiede ırften durch die Anwesenheit geringer Mengen Ammoniumfluorid dingt sein.

Die Bildung dieses Doppelsalzes beeinträchtigt die Genauigit der vorher angegebenen Bestimmungen des Tonerdeverlustes i Gegenwart von Fluorammonium, da während des Filtrierens im Abkühlen der Lösung sich auf dem Filter ebenfalls kleine əngen der Verbindung abscheiden, die beim Auswaschen mit ifsem Wasser schwer zu entfernen sind oder sich vielleicht hierbei rsetzen, so dafs später mehr Aluminiumoxyd gefunden wird, der ərlust also kleiner ist, als dem wirklichen Gleichgewicht zwischen uminiumhydroxyd und Ammoniumfluorid entspricht, denn, wie reits erwähnt, wandelt sich Aluminiumfluorid beim Glühen in ĸyd um. Aus diesem Grunde können die in Tabelle 2 zusammenstellten, ohne besondere Vorsichtsmafsregeln erhaltenen Werte mal bei höheren Fluorammoniumzusätzen leicht etwas zu niedrig sgefallen sein.

Um den Verlauf der Schaulinie für die Abhängigkeit des Tonerderlustes von der zugesetzten Menge Ammoniumfluorid sicher zu əllen, wurde daher noch eine weitere Versuchsreihe durchgeführt. ır Verwendung gelangten je 20 ccm einer neuen Aluminiumlfatlösung (III), deren Gehalt 0.1398 g Al_2O_3 in 20 ccm betrug. ıch dem Verdünnen auf 50 ccm und Zugabe der abgewogenen

Menge Ammoniumfluorid wurde mit einigen Tropfen Rosolsäure als Indikator versetzt und Ammoniak hinzugefügt, bis eben der Farbumschlag in rosa eintrat. Sodann wurde aufgekocht und möglichst heifs filtriert, um die Abscheidung des Doppelsalzes nach Möglichkeit einzuschränken. Der bei Gegenwart von Ammoniumfluorid erhaltene Niederschlag von Aluminiumhydroxyd ist nicht schleimig und läfst sich daher bedeutend leichter und schneller filtrieren, als dies sonst der Fall ist. Der Niederschlag wurde zur vollständigen Entfernung des Doppelsalzes mit heifsem Wasser ausgewaschen, getrocknet und scharf geglüht.

Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Einflufs von Fluorammonium auf die Fällung von Tonerde.

Nr. des Versuchs	Angew. Menge Al_2O_3 in g	Zugesetzte Menge NH_4Fl in g	Gefundene Menge Al_2O_3 in g	Verlust an Al_2O_3 in g	Verlust in % der angew. Tonerde
1	0.1398	0	0.1398	0	0
2	0.1398	0.100	0.1378	0.0020	1.4
3	0.1398	0.200	0.1312	0.0086	6.1
4	0.1398	0.250	0.1179	0.0219	15.7
5	0.1398	0.300	0.0910	0.0488	34.9
6	0.1398	0.400	0.0302	0.1096	78.4
7	0.1398	0.450	0.0256	0.1142	81.7
8	0.1398	0.500	0.0167	0.1231	88.5
9	0.1398	0.550	0.0024	0.1374	98.2
10	0.1398	0.600	0	0.1398	100

Trägt man wieder die in Prozenten der angewandten Tonerde berechneten Verluste als Ordinaten, die Fluorammoniumzusätze als Abszissen ein, so erhält man das beifolgende Schaubild (Fig. 2). Die Kurve setzt sich deutlich aus zwei verschiedenen Teilen zusammen. Der Knickpunkt liegt bei einem Zusatz von etwa 0.33 g Fluorammonium. Es müssen demnach in der Lösung zwei Vorgänge verlaufen. Nach dem oben Gesagten liegt die Annahme nahe, dafs vielleicht hierbei die Doppelsalzbildung von Einflufs ist. Während bei dem ersten Teile der Schaulinie *AB* in der Lösung nur Aluminiumfluorid, Ammoniak und ihre Ionen und Umsetzungsprodukte miteinander im Gleichgewicht stehen, tritt bei höheren Ammoniumfluoridgehalten als neue Phase das Doppelsalz an Stelle

des Aluminiumfluorids. Hierfür scheint zu sprechen, dafs der Knickpunkt bei etwa 0.33 g Fluorammonium liegt, während sich bei dem gegebenen Gehalt der Lösung an Aluminiumoxyd für das molekulare Verhältnis $AlFl_3 : 3\,NH_4Fl$ 0.305 g NH_4Fl berechnet.

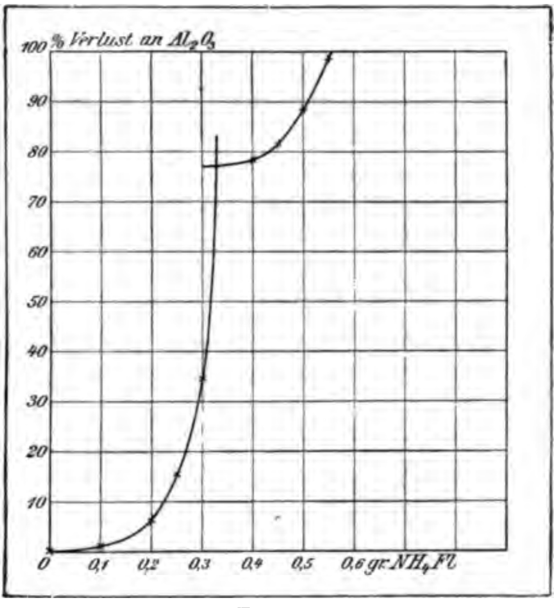


Fig. 2.

Für die weitere Aufklärung dieser Verhältnisse sind Untersuchungen über die bei der Doppelsalzbildung auftretenden Gleichgewichte sowie über die Umsetzung gemäfs der Gleichung

$$Al(OH)_3 + NH_4Fl \rightleftarrows AlFl_3 + 3\,NH_4OH$$

erforderlich. Wie bereits erwähnt, sind derartige Untersuchungen an dem System Magnesiumhydroxyd-Ammoniumsalz bereits durchgeführt worden. LOVÉN,[1] der zuerst auf diese Frage einging, konnte zeigen, dafs die nach dem Massenwirkungsgesetz zu berechnende Gröfse K bei der Umsetzung von Magnesiumnitrat, -chlorid, -sulfocyanat, -acetat und -sulfat befriedigende Konstanz aufwies. Die Konstante K berechnet sich unter Berücksichtigung der Dissoziations- und Löslichkeitsverhältnisse auf folgende Weise:

Für die Reaktion $MgCl_2 + 2\,NH_4OH \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$ kommt in Betracht, dafs in verdünnter Lösung das Magnesiumsalz

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 11 (1896), 404.

annähernd vollständig in die Ionen gespalten ist, während das Ammoniak als schwache Base nur eine geringe Menge OH'-Ionen abgibt. Die Dissoziation des Ammoniumhydroxyds wird durch das entstehende Chlorammonium noch mehr zurückgedrängt. Für die Fällung der Magnesia mufs nun das „Löslichkeitsprodukt" des Magnesiumhydroxyds, d. h. das Produkt der Konzentrationen der Mg¨- und (OH)'-Ionen in der gesättigten Lösung, $L = [Mg^{\cdot\cdot}] \cdot [OH']^2$, das konstant ist, überschritten sein. Bei genügender Menge von $NH_4^{\cdot}$-Ionen kann die Dissoziation des Ammoniaks so weit verringert werden, dafs die Konzentration der Hydroxylionen überhaupt nicht mehr ausreicht, Magnesiumhydroxyd zu fällen.

Für das Ammoniumhydroxydgleichgewicht ergibt sich die Gleichung

$$[NH_4^{\cdot}] \cdot [OH'] = k \cdot [NH_4OH], \tag{4}$$

worin k die Dissoziationskonstante des Ammoniaks bezeichnet. Aus der Formel für das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds folgt:

$$[Mg^{\cdot\cdot}] \cdot [OH']^2 = K. \tag{5}$$

Unter der Annahme vollständiger Spaltung des gelösten Magnesiumhydroxyds auch in gesättigter Lösung ergibt sich, dafs die Konzentration der Hydroxylionen doppelt so grofs sein mufs wie die der Mg¨-Ionen, da auf jedes Mg¨-Ion 2OH'-Ionen sich bilden. Bezeichnen wir die Konzentration $[Mg^{\cdot\cdot}]$ mit C, so folgt aus Gleichung (5):

$$C \cdot (2\,C)^2 = K \text{ oder}$$

$$[Mg^{\cdot\cdot}]\,[OH']^2 = 4\,C^3. \tag{6}$$

Setzen wir den aus Gleichung (4) erhaltenen Wert $[OH'] = \frac{k \cdot [NH_4OH]}{[NH_4^{\cdot}]}$ in Gleichung (6) ein, so ergibt sich:

$$[Mg^{\cdot\cdot}] \left(\frac{k \cdot [NH_4OH]}{[NH_4^{\cdot}]}\right)^2 = 4\,C^3, \text{ also}$$

$$C = \sqrt[3]{\frac{[Mg^{\cdot\cdot}]}{4} \left(\frac{k \cdot [NH_4OH]}{[NH_4^{\cdot}]}\right)^2}. \tag{7}$$

Herz und Muhs[1] haben dasselbe Gleichgewicht von der anderen Seite her zu erreichen gesucht, indem sie getrocknetes Magnesiumhydroxyd mit bestimmten Mengen von Ammoniumsalzen schüttelten

[1] *Z. anorg. Chem.* 38 (1904), 138.

und das gebildete freie Ammoniak durch Titration ermittelten. Auch hier zeigte sich für die nach ähnlichen Überlegungen wie vorher aus dem Massenwirkungsgesetz berechnete Gröfse $\frac{[Mg^{\cdot\cdot}]^3}{[NH_4^{\cdot}]^2} = K$ befriedigende Konstanz.

Bei der Übertragung dieser Grundlagen auf den Fall des Aluminiumfluorid-Ammoniakgleichgewichtes ergibt sich zunächst, dafs die vorher angeführten Analysen nicht ohne weiteres für die Berechnung verwertbar sind, da sich stets auch Ammoniumsulfat in der Lösung befand, das ebenfalls auf das Gleichgewicht von Einflufs sein mufs. Aufserdem werden die Erscheinungen hier durch das Auftreten eines Doppelsalzes, möglicherweise auch durch hydrolytische Vorgänge verwickelter. Es müssen daher zunächst die Umsetzungen zwischen Aluminiumfluorid und Ammoniak sowie von Aluminiumhydroxyd und Ammoniumfluorid unter einfachsten Versuchsbedingungen sowie endlich die Bildungsverhältnisse des Doppelsalzes $(NH_4)_3AlFl_6$ eingehend untersucht werden. Über diese Versuche soll später berichtet werden.

Eine Folgerung aus den Ergebnissen von Lovén sowie von Herz und Muhs ist, dafs alle Ammoniumsalze die Fällung von Magnesiumhydroxyd beeinträchtigen müssen, da ja die Dissoziationsverminderung des Ammoniumhydroxyds ausschliefslich durch die NH_4-Ionen bewirkt wird, während sie von der Natur der Anionen nur insofern abhängt, als die Dissoziationsgrade der betreffenden Ammoniumsalze voneinander abweichen. Um diese Frage auch im Falle des Aluminiums zu prüfen, wurden Fällungen der Tonerde unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wie vorher auf Zusatz von 0.6 g und 1 g Ammoniumchlorid ausgeführt. Es ergab sich in beiden Fällen der theoretische Wert, ein Verlust trat also hier nicht ein. Daraus folgt, dafs der Vorgang der Fällungsverhinderung der Tonerde durch Fluorammonium eine besondere Eigenschaft des Fluorids darstellt. Ähnliche Verhältnisse mögen bei den entsprechenden Umsetzungen der Mangan-, Cadmium- und Zinksalze vorliegen. Bei diesen fand nämlich Herz,[1] dafs für die Umsetzungen der Hydroxyde mit Ammoniumsalzen ebenfalls die nach dem Massenwirkungsgesetz berechneten Gröfsen keine Konstanten waren, so dafs auch hier Nebenreaktionen den einfachen Vorgang zu verschleiern scheinen. Herz selbst zieht bereits die Möglichkeit

[1] *Z. anorg. Chem.* 21 (1899), 243; 22 (1900), 297; 23 (1900), 222; 24 (1900), 123.

des Auftretens komplexer Ionen in derartigen Lösungen zur Erklärung der Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz heran.[1] Die weitere Verfolgung dieser Erscheinungen beansprucht ein erhebliches theoretisches Interesse.

Aus den bisherigen Betrachtungen folgt mit Sicherheit, daſs durch die Gegenwart von Fluorionen die Fällung des Aluminiums mit Ammoniak beeinträchtigt oder sogar ganz verhindert werden kann. Es erhebt sich nun die Frage, ob denn tatsächlich im Laufe der Analyse die Bildung von Fluorammonium in so hohem Maſse zu erfolgen vermag, daſs bei der Aluminiumbestimmung in Silicaten nach dem Aufschluſs mit Fluſssäure-Schwefelsäure erhebliche Fehler

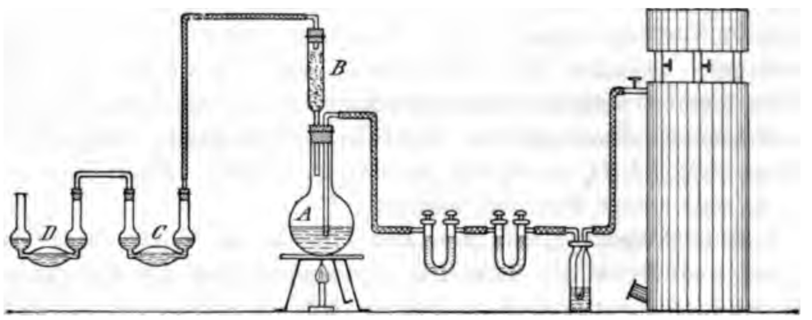


Fig. 3.

entstehen können. Da nach den früheren Versuchen bei Anwesenheit sehr kleiner Mengen von Ammoniumfluorid nur geringfügige Verluste bewirkt werden (s. Tabelle 2, Versuche 1—4), müſsten die von der Schwefelsäure zurückgehaltenen Mengen Fluſssäure schon recht erheblich sein.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde ein Gemisch von Schwefelsäure und Fluſssäure auf Zusatz wechselnder Mengen von Tonerde bis zur Entwickelung von weiſsen Schwefeltrioxyddämpfen erhitzt, und in der zurückbleibenden Flüssigkeit der Fluorgehalt ermittelt. Zu diesem Zwecke diente eine Versuchsanordnung, die sich bei früherer Gelegenheit zum Nachweis des Fluors in den Aachener Thermalquellen als geeignet erwiesen hatte und an anderer Stelle veröffentlicht worden ist.[2] Die Vorrichtung ist in der beifolgenden Fig. 3 wiedergegeben.

[1] *Z. anorg. Chem.* **21** (1899), 249.

[2] N. Sahlbom und F. W. Hinrichsen, Über die Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 2609.

Das Verfahren gründet sich auf die Bildung von Siliciumfluorid beim Zusammenbringen von Fluoriden mit Schwefelsäure und Kieselsäure. In dem Kolben *A* befindet sich gut getrocknete amorphe Kieselsäure und konzentrierte Schwefelsäure, die vorher zur Entfernung von Feuchtigkeit bis zur Entwickelung weifser Dämpfe erhitzt war. Der vollständige Ausschlufs jeder Spur Wasser ist für das Gelingen des Versuches notwendig, da sonst das entstehende Siliciumfluorid bereits in dem Kolben durch die Feuchtigkeit unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt wird. Das Fluorsilicium wird in einem trockenen Luftstrom durch das Röhrchen *B* geleitet, in welchem sich trockene Glaswolle befindet und das zum Zurückhalten etwa mitgerissener Schwefelsäuredämpfe dient. In dem U-Röhrchen *C* erfolgt die Zersetzung des Siliciumfluorids durch Wasser. Bei vorsichtig geleiteter Zersetzung findet die Reaktion vollständig im Röhrchen *C* statt, so dafs in dem ebenfalls mit Wasser gefüllten U-Röhrchen *D* keine Abscheidung von Kieselsäurehydrat mehr erfolgt. Der Inhalt der Röhrchen *C* und *D* wird in ein Becherglas von Jenenser Glas gespült und sofort titriert.

Die Titration der gemäfs der Gleichung

(8) $$3\,SiFl_4 + 4\,H_2O = Si(OH)_4 + 2\,H_2SiFl_6$$

gebildeten Kieselfluorwasserstoffsäure erfolgt am besten in der Wärme mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator. Der Vorgang spielt sich dann nach der folgenden Gleichung[1] ab:

(9) $$H_2SiFl_6 + 6\,NaOH = 6\,NaFl + Si(OH)_4 + 2\,H_2O,$$

indem die Kieselfluorwasserstoffsäure sich hydrolytisch in Flufssäure und Kieselsäure spaltet. Diese Dissoziation verläuft bei Zimmerwärme nur allmählich, dagegen schnell beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Die als Nebenprodukt entstehende Kieselsäure stört wegen ihres geringen Ionisationsgrades nicht bei der Titration.

Zur Ausführung der Versuche wurde ein Gemisch von 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 10 ccm 40%iger Flufssäure mit wechselnden Mengen Tonerde im Platintiegel bis zum Entweichen weifser Dämpfe erhitzt und darauf zu geglühter amorpher Kieselsäure, die sich im Kolben *A* befand, hinzugegeben. Die gefundene Kieselfluorwasserstoffsäure ist in der folgenden Zusammenstellung sogleich auf Fluor umgerechnet.

---

[1] N. Sahlbom und F. W. Hinrichsen, l. c. S. 2610; s. a. Schucht und Möller, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 3693.

Tabelle 4.

Zurückhalten von Flufssäure durch Schwefelsäure bei Gegenwart von Tonerde.

Nr. des Versuchs	Zu 10 ccm HFl und 2 ccm H_2SO_4 zugesetzte Menge Tonerde in g	Verbrauchte $^1/_{10}$ n. NaOH in ccm	Zurückgehaltenes Fluor in g
1	0	0	0
2	0.0477	2.4	0.0048
3	0.0477	0.2	0.0005
4	0.0636	7.4	0.0148
5	0.0795	1.2	0.0024
6	0.0954	32.3	0.0650
7	0.1034	16.4	0.0328
8	0.1113	10.3	0.0206
9	0.1590	37.0	0.0740
10	0.3180	67.5	0.135

Bemerkenswert ist zunächst, dafs bei vollständiger Abwesenheit von Tonerde überhaupt keine Flufssäure durch konzentrierte Schwefelsäure zurückgehalten wird. Mit zunehmendem Tonerdegehalt steigt die Menge des zurückgehaltenen Fluors im allgemeinen an. Bei einer Tonerdemenge von etwa 0.3 g, die dem analytisch häufig vorkommenden Gehalte von 30 $^0/_0$ Al_2O_3 in z. B. feuerfesten Steinen bei einer Einwage von 1 g entspricht, wird schon mehr als 0.1 g Fluor zurückgehalten. Bei der Fällung des Aluminiums mit Ammoniak würde also hier bereits 0.2—0.3 g Fluorammonium entstehen, das nach Tabelle 2 und 3 schon erhebliche Verluste an Tonerde bedingen kann.

Das Zurückhalten des Fluorwasserstoffes durch die Schwefelsäure bei Gegenwart von Tonerde findet vermutlich seine Erklärung in der Bildung von schwer zersetzbarem Aluminiumfluorid. Da diese Verbindung, wie aus den in Tabelle 1 zusammengestellten Versuchen folgt, etwas flüchtig ist, findet sich meist an den Wänden des Tiegels ein weifser Beschlag, der aus Fluorid oder bei starkem Erhitzen der Wände des Tiegels aus Oxyd besteht. Hieraus folgt, dafs die zurückgehaltene Menge des Fluors sehr wesentlich von der Art der Erhitzung beim Aufschlufs abhängt. Bei allseitigem gleichmäfsigen Erhitzen, z. B. im Trockenturm, wo also auch die Wände stark erhitzt wurden, mithin etwa sublimierendes Aluminiumfluorid sich sogleich in Oxyd umwandelte, bleibt eine geringere Menge des Fluors zurück, der Verlust bei der Fällung des Aluminiums mit

ımmoniak ist also kleiner, als beim unmittelbaren Erwärmen auf reier Flamme. Auf diese Eigenschaft ist es auch zurückzuführen, lafs die Werte der Tabelle 4 so wenig gleichmäfsig ausfielen, da s nicht möglich war, die Erhitzung auf freier Flamme in allen 'ällen gleichmäfsig zu gestalten. Hierzu kommt, dafs es nicht ngängig war, den Inhalt der Tiegel quantitativ in den Kolben *A* ıberzuführen, da diese Handhabung sehr schnell ausgeführt werden nufste, um das Anziehen von Feuchtigkeit durch die konzentrierte chwefelsäure zu vermeiden. Die tatsächlich vorhandenen Fluornengen werden daher im allgemeinen noch gröfser sein als die geundenen, somit noch gröfsere Verluste an Tonerde bei der Fällung ls Hydroxyd bewirken.

Zur Bestätigung dieser Anschauung wurden noch die folgenden Versuche ausgeführt. Je 1 g Aluminiumsulfat (von 15.96 % Al_2O_3) rurde 1. unmittelbar, 2. nach Versetzen mit 10 ccm Flufssäure und ccm Schwefelsäure und Erhitzen auf freier Flamme bis zum Entreichen von weifsen Dämpfen, 3. ebenso behandelt, jedoch im 'rockenturm erhitzt, 4. desgl., aber zur Trockne eingedampft, chwach geglüht und mit etwas Schwefelsäure aufgenommen — mit ımmoniak gefällt und die Tonerde geglüht und gewogen. Folgende Zahlen wurden erhalten.

Tabelle 5.

Einflufs der Erhitzungsart auf die Fällung der Tonerde.

r. des Versuchs	Angew. Tonerde in g	Behandlungsweise	Gef. Tonerde in g	Verlust an Tonerde in g	Verlust in % der angew. Tonerde
1	0.1596	unmittelbar mit Ammoniak gefällt	0.1596	0	0
2	0.1596	desgl. nach Erhitzen mit H_2SO_4 und HFl auf freier Flamme	0.1356	0.0240	14.3
3	0.1596	desgl. nach Erhitzen im Luftbade	0.1568	0.0028	1.7
4	0.1596	desgl. nach Eindampfen zur Trockne und schwachem Glühen	0.1596	0	0

Hieraus ergibt sich, dafs bei vollständigem Eindampfen der Lösung und schwachem Glühen kein Fluor mehr zurückgehalten, nithin der richtige Wert für den Tonerdegehalt erreicht wird. Bei ıicht vollständigem Eindampfen wird hingegen stets eine gewisse

Menge Fluorwasserstoff zurückgehalten, die erhebliche Fehler in der Analyse bei der Fällung des Aluminiums bedingen kann. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dafs bei vielen Analysen von Mineralien unrichtige Zahlen für den Tonerdegehalt angegeben worden sind. Dafs trotzdem diese Fehler nicht früher bemerkt wurden, dürfte darauf zurückzuführen sein, dafs der „Verlust“ an Tonerde in der Alkalibestimmung wieder als zu hoher Wert zum Vorschein kam, somit die Analyse auf 100% stimmende Zahlen ergeben konnte, da das Atomgewicht des Aluminiums sehr nahe an dem des Natriums und zwischen denen des Natriums und Kaliums liegt. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich im allgemeinen, das Abrauchen eines Silicates mit Schwefelsäure und Flufssäure auf die Bestimmung der Alkalien zu beschränken, hierbei stets bis zur Trockne einzudampfen, schwach zu glühen und die Alkalien in dem wässerigen Auszuge des Rückstandes zu bestimmen. Für die Ermittelung des Aluminiumgehaltes, zumal bei Gegenwart von Titan, das ja in den weitaus meisten Fällen neben Tonerde in Silicaten vorhanden ist, dürfte also gewöhnlich eine andere Art des Aufschlusses, z. B. mit Kaliumnatriumcarbonat, vorzuziehen sein.

Zusammenfassung.

1. Die Fällung von Aluminiumhydroxyd mittels Ammoniaks wird durch die Gegenwart von Fluor beeinträchtigt, der Verlust kann bis zu 100% betragen.

2. Konzentrierte Schwefelsäure vermag bei Gegenwart von Tonerde Flufssäure zurückzuhalten. Mit steigendem Tonerdegehalt nimmt die Menge des vermutlich als Aluminiumfluorid gebundenen Fluors zu.

3. Bei der Fällung des Aluminiums mit Ammoniak bildet sich in diesem Falle Fluorammonium, welches auf Aluminiumhydroxyd im Sinne der Gleichung

$$Al(OH)_3 + 3\,NH_4Fl \rightleftarrows AlFl_3 + 3\,NH_4OH$$

lösend wirkt. Die eingehende Untersuchung dieses Vorganges vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes aus ist durch das Auftreten eines Doppelsalzes $(NH_4)_3AlFl_6$ erschwert. Diese Frage bedarf noch einer weiteren Prüfung.

4. Die Nichtberücksichtigung der erwähnten Einflüsse auf die

Alumiumbestimmung kann zumal bei der Analyse von Mineralien häufig erhebliche Fehler bedingt haben.

5. Die Fällung der Tonerde mit Ammoniak nach Abrauchen mit Schwefelsäure und Flufssäure führt nur zu richtigen Ergebnissen, wenn die Flüssigkeit vorher zur Trockne eingedampft und der Rückstand zur Überführung von etwa entstandenem Aluminiumfluorid in Oxyd schwach geglüht wird.

Kgl. Materialprüfungsamt Grofs-Lichterfelde.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1908.

Beiträge zur Kenntnis der Silicate VIII.

Über Alkalisilicate.

Von

Eduard Jordis.

I.

Bei meiner letzten Veröffentlichung[1] über Alkalisilicate ist mir entgangen, daſs Herr Mylius auf dem internationalen Kongreſs in Rom[2] einen Vortrag über Wasserglas gehalten hat. Seine früher mit E. Groschuff[3] gemachten Beobachtungen über die verschiedenen Zustände der Kieselsäureanions konnte er an Wassergläsern bestätigen, bei denen er ganz ähnliche Erscheinungen beobachtete, wie meine Schüler[4] und ich. Im Eiweiſs fand er ein ähnliches, doch scheinbar schärferes Reagens, wie wir im Ammoniak, um die Zustände des Anions zu unterscheiden und konnte mit demselben feststellen, daſs die α-Form der Kieselsäure mit der Zeit freiwillig, schnell aber in der Wärme, in die β-Form übergeht. Dies erklärt die Unterschiede, die wir bei unseren Reaktionen beobachteten, je nachdem wir vom Wasserglas ausgingen, oder Kieselsäure in der Kälte oder Wärme in Natronlauge lösten, auch wenn wir dabei immer das Verhältnis $2\,Na : 1\,SiO_2$ einhielten.

Durch diese Beobachtungen ist also nunmehr sichergestellt, daſs man nicht nur auf die analytische Zusammensetzung von Alkalisilicaten zu achten hat, sondern auch den Zustand des Anions feststellen muſs, weil analytisch identische Lösungen sich im Anion unterscheiden. Ferner ist bewiesen, daſs Alkalisilicate eine Reihe anderer Stoffe, z. B. Eisen, Thonerde, Kalk und ähnliches, ver-

[1] *Z. anorg. Chem.* 56 (1907), 296—319.

[2] *Ber.*, II. Sekt. (1906), 677—686.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 116—125.

[4] Dissertationen Erlangen, Ludwig 1905, Hennis 1906.

mutlich als Doppelsilicate, in gewissen Mengen zu lösen vermögen, die beim Verdünnen der Silicatlösung und besonders beim Erwärmen unlöslich werden und flockig ausfallen. Dabei mufs die Veränderung des Anions eine Rolle spielen.

II.

Am Schlusse der erwähnten Abhandlung besprach ich Versuche zur Darstellung krystallisierter Kaliumsilicate, die zu einem Sirup führten, der nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure im November 1907 Krusten auszuscheiden begann. Dieselben bestanden aus plattenförmigen Krystallen mit gerader Auslöschung, die aber so dünn sind, dafs sie nicht ohne Zertrümmerung auf einen Objektträger gebracht werden können. Doch zeigen sie ähnliche Formen, wie die Platten von $Na_2SiO_3.6H_2O$ und scheinbar auch die unsymmetrische Ausbildung der Enden.

Der mit Krystallen durchsetzte Sirup wurde in einen Trichter mit Siebplatte gegossen; im Exsiccator lief der zähe Sirup allmählich aber unvollkommen ab. Der Krystallbrei wurde im Exsiccator mehrfach auf frische Tonteller übertragen, die den Sirup aufsogen; schliefslich hinterblieb eine trockene aber klebende Masse, die analysiert wurde. Eine weitere Reinigung ist auf einfachem Wege unmöglich, weil die Krystallmasse ungemein hygroskopisch ist, so dafs sie während der Handhabung zerfliefst. Die Analyse ergab:

a) 1.2170 g : 0.1404 g = 11.53 % SiO_2; 1.0856 g KCl = 56.39 % K_2O,
b) 1.0600 g : 0.1255 g = 11.84 „ SiO_2; 0.9437 g KCl = 56.26 „ K_2O.

Differenz zu 100 %: a) 32.08; b) 31.90 %, angenommen als H_2O.

a) 3.13 K_2O : 1 SiO_2 : 9.32 H_2O,
b) 3.04 K_2O : 1 SiO_2 : 9.04 H_2O.

Man kann somit vielleicht ein Doppelsalz der Formel: $K_4SiO_4.2KOH.8H_2O$ vermuten, doch sind zur Entscheidung erst weitere Untersuchungen abzuwarten. Die Masse ist in absolutem Alkohol leicht löslich; der Alkohol wird, wie mit Kalilauge, braun.

Das Wesentliche der Beobachtung liegt darin: 1. dafs es entgegen den Literaturnachrichten doch krystallisierte Kaliumsilicate gibt, deren Darstellung nur wegen der Zerfliefslichkeit sehr unbequem ist, und 2. dafs hier ein scheinbar Orthosilicat aus wässeriger Lösung erhalten wurde, wenn man bei diesem konzentrierten Sirup überhaupt noch von einer solchen sprechen kann.

III.

Bei Versuchen, die Schmelzpunktskurven des Systems NaOH + SiO_2 aufzunehmen, bei denen ich zu einer NaOH-Schmelze steigende Mengen SiO_2 gab, entstanden bei einem Verhältnis von 8NaOH: 1SiO_2 in der Schmelze grofse glasklare Krystallblätter, die sich ziemlich gut aus der dunklen Schmelze herausfischen liefsen.

Diese Versuche führe ich mit Mitteln aus, die mir die Jubiläumsstiftung gewährt hat und die zugleich auch meinen anderen Arbeiten zustatten kommen; ich möchte der Stiftung auch hier meinen Dank aussprechen.

Bei diesen Schmelzversuchen, die, um genau mefsbare Temperaturen zu haben, in elektrischen Tiegelöfen von Heräus ausgeführt werden, machte auch ich[1] die Beobachtung, dafs die Silbertiegel von der geschmolzenen Natronlauge stark angegriffen werden, indem diese Silber in der Hitze löst, das sich beim Erkalten wieder ausscheidet und als Schlamm zu Boden sinkt. Um die Menge des gelösten Silbers festzustellen, wurde ein Teil der Schmelze, die sich bei 300° C klar abgesetzt hatte, abgegossen. Nach dem Erkalten bildete sie eine weifslich graue Masse, die in wenig Wasser unter Abscheidung eines bräunlichen voluminösen Körpers zerfliefst. Die Flüssigkeit wurde zu 500 ccm aufgefüllt, wonach dieser Körper unter starker Volumverminderung schwarz wird. Das Alkali wurde titrimetrisch, das Silber als AgCl gravimetrisch bestimmt und gefunden:

0.0155 g Ag; 44.366 g NaOH, also

1.296×10^{-4} Ag : 1NaOH.

Gibt man zu der silberhaltigen Schmelze Kieselsäure, so entsteht ein bräunlicher Schlamm, scheinbar ein Silbersilicat, der sich bei keiner Temperatur löst. Diese kieselsäurehaltige Schmelze greift nun den Silbertiegel nicht mehr an. In der Hitze ist sie dunkel gefärbt, langsam erkaltet ist sie weifs.

Setzt man steigende Mengen SiO_2 $^1/_{10}$molekelweise zu, so entstehen in den Schmelzen zuerst feine Nadeln, die aber auch von der Seite gesehene Platten sein können, bei gröfserem Zusatze daneben stark lichtbrechende, glänzende Prismen, vielleicht Karbonat, endlich die erwähnten grofsen Blätter. Sie gelangten so zur Analyse,

[1] J. F. Sacher, *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 387. — R. Lorenz, *Z. f. Elektrochem.* 9 (1903), 334.

wie sie aus der Schmelze herausgehoben waren, d. h. noch mit Schmelze verunreinigt und ergaben:

0.6480 g : 0.1403 g = 26.65 % SiO_2; 0.8142 g NaCl = 66.70 % Na_2O.
Differenz zu 100 % = 11.65 %.

Das Verhältnis von 1 SiO_2 : 2.996 Na_2O zeigt ein mit Schmelze verunreinigtes Orthosalz Na_4SiO_4 an; die 0.996 Na_2O würden demnach zu dieser Verunreinigung gehören und die 11.65 % Differenz das Anion darstellen. Als H_2O berechnet ergeben sie 1.804 Mol. H_2O, also 0.8 Mol. mehr, als dem Na_2O entspricht. Die Krystalle standen über Nacht offen im Zimmer und trübten sich dabei, so dafs die Wasseraufnahme erklärt ist. Leider verunglückten Ofen und Schmelze am nächsten Tage, so dafs eine Kontrolle erst im Sommer möglich ist.

Diese Krystalle sind meines Wissens noch nicht beobachtet worden.

Die mitgeteilten Analysen hat Herr E. Schweizer in dankenswerter Weise ausgeführt.

Erlangen, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1908.

Das Verhalten der Kaliumchromate bei höherer Temperatur.

Von

E. Groschuff.

Mit 2 Figuren im Text.

In neuerer Zeit sind zahlreiche Arbeiten über die Chromsäure und die Chromate erschienen. Die meisten beschäftigen sich mit Vorgängen und Zuständen in wässeriger Lösung oder mit dem Verhalten der Salze bei Gegenwart von Wasser. Über das Verhalten der Chromate bei höherer Temperatur sind wir dagegen fast nicht orientiert. Im besonderen wissen wir noch nichts über die Existenzbedingungen der Polychromate in der Nähe ihrer Schmelztemperaturen.[1] Mit der von G. Tammann[2] ausgearbeiteten Methode der thermischen Analyse hoffte ich, mich näher über die Existenzgebiete und das Verhalten der Chromate bei höheren Temperaturen orientieren zu können. Mit Rücksicht auf die Erfahrungen, die ich früher[3] über die Beständigkeit mehrfach saurer Salze machen konnte, wählte ich zur Untersuchung zunächst die Kaliumchromate.

I. Kaliummonochromat.

Es ist bekannt, dafs Kaliummonochromat, K_2CrO_4, beim Erhitzen seine Farbe unter Dekrepitieren ändert; bei gewöhnlicher Temperatur schwefelgelb, färbt es sich mit zunehmender Temperatur lebhaft rot, um beim Abkühlen wieder die frühere Farbe anzunehmen. Es liegt nahe, diese Farbenänderung auf eine Umwandlung zweier Modifikationen dieses Salzes zurückzuführen. In der Literatur findet sich jedoch keine Angabe über eine Umwandlungs-

[1] (Nachschrift bei der Korrektur.) Kürzlich sind von S. Żemczużny, *Z. anorg. Chem.* **57** (1908), 267, Schmelzen von Kaliumchlorid mit Kaliumchromat bzw. mit Kaliumdichromat nach einer besonders empfindlichen Methode (Registrierapparat von Kurnakow) untersucht worden, wobei auch die Schmelz- und Umwandlungspunkte dieser Chromate genau bestimmt wurden.

[2] G. Tammann, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 303; **45** (1905), 24; **47** (1905), 294.

[3] E. Groschuff, Saure Nitrate; *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 1.

temperatur. Nach OSTWALD[1] handelt es sich lediglich um eine Verschiebung des Gebietes, in welchem das Salz die Strahlen des weifsen Lichtes absorbiert, mit der Temperatur, und zwar wandert das Absorptionsgebiet aus dem Violett nach dem Grün, also nach längeren Wellen, wenn die Temperatur steigt.

1. Umwandlung und Farbenänderung beim Kaliumchromat.

Bei dem Versuch, die Schmelztemperatur zu bestimmen, fand ich auf den Abkühlungskurven aufser dem Haltepunkt für die Krystallisation der Schmelze (971°) noch einen zweiten sehr deutlichen Haltepunkt bei 666° (vgl. Tabelle 1 auf S. 106). Da dieser Haltepunkt auch auf der Erhitzungskurve zu beobachten war, liegt eine reversible Umwandlung zweier krystallisierter Modifikationen des Kaliumchromats vor. Dies bewog mich, auch die Farbenänderung des Kaliumchromats beim Erhitzen näher zu untersuchen.

Ich erhitzte hierzu das Kaliumchromat in einem Reagensrohr zunächst im Wasser-, dann im Salpeterbade auf konstante Temperaturen. Bei 100° war das Chromat bereits etwas dunkler als bei Zimmertemperatur. Mit steigender Temperatur dunkelte das Chromat weiter nach, zugleich trat immer deutlicher die rote Farbe hervor; bei 250° war das Chromat etwa apfelsinengelb, bei 400° wie das Kaliumdichromat gefärbt. Die Zeitdauer des Erhitzens war auf die Farbe ersichtlich ohne Einflufs. Ein plötzlicher an eine bestimmte Temperatur gebundener Farbenwechsel war keinesfalls zu beobachten. Auch macht die Farbenänderung nicht bei der Umwandlung bei 666° Halt. Die Farbe vertieft sich jenseits desselben mit zunehmender Temperatur bis zu einem ziemlich dunklen Rot. Ein Sprung oder ein Knick macht sich bei der Umwandlung in der Farbenänderung nicht bemerkbar; die durch die Umwandlung etwa hervorgerufene Farbenänderung ist jedenfalls weniger auffällig als die Farbenänderung, welche jede der beiden Modifikationen aufserhalb des Bereiches der Umwandlungstemperatur bei gröfseren Temperaturänderungen erleidet.

Parallel mit der Farbenänderung läuft noch eine zweite Erscheinung, das Dekrepitieren. Untersucht man diese Erscheinung, wie oben die Farbenänderung, so findet man, dafs das Dekrepitieren bei etwa 200° merklich wird, und, oberhalb der Umwandlung bei 666° aufhört. Auch wenn man mit dem Erhitzen stufenweise vor-

[1] OSTWALD, Grundlinien der anorganischen Chemie, 1900, (1. Aufl.), S. 614.

schreitet und jedesmal bei konstanter Temperatur so lange erhitzt, bis das Dekrepitieren beendet erscheint, tritt es stets wieder von neuem auf, sobald man die Temperatur steigert. Die Krystalle zeigen erst Risse und Spalten, zerspringen allmählich in kleinere Stücke und zerfallen schliefslich in ein feinkörniges (krystallinisches) Pulver. Von dem Dekrepitieren verschieden ist das knisternde Geräusch, welches die Umwandlung begleitet, insofern als das Knistern während der Umwandlung nicht nur beim Erhitzen, sondern auch beim Abkühlen regelmäfsig bemerkbar ist, das Dekrepitieren zwischen 200 und 666° aber nur beim Erhitzen von aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystallen erfolgt. Wiederholt man das Erhitzen mit demselben Präparat von Zimmertemperatur ausgehend, so beobachtet man, wenn das Präparat bereits das erstemal über 666° hinaus erhitzt war, nur das die Umwandlung bei 666° begleitende Knistern. Es liegt nahe, das Dekrepitieren zwischen 200 und 666° auf eingeschlossene Spuren Mutterlauge zurückzuführen. In der Tat konnte auch beim Kaliumchromat das Austreten von Wasser beobachtet werden. In dem vorliegenden Fall überrascht besonders die Höhe der Temperatur, bei welcher noch Mutterlauge zurückbleibt. Andauernd auf ca. 400° erhitztes Kaliumchromat verlor beim Erhitzen auf höhere Temperatur noch deutlich nachweisbare Spuren Wasser unter lautem Dekrepitieren. Es scheint, als ob erst bei der durch die Umwandlung bei 666° erfolgenden gänzlichen Zertrümmerung des Krystallbaues die letzten Reste des eingeschlossenen Wassers entweichen. Auch beim Kaliumsulfat beobachtet man ähnliche auffällige Dekrepitationserscheinungen; die Menge der eingeschlossenen Mutterlauge pflegt bei diesem Salz weniger auffällig als bei dem Chromat zu sein. Diese Beispiele zeigen von neuem, wie schwer es ist, eingeschlossene Wasserspuren aus Krystallen zu entfernen, eine Tatsache, auf welche Th. W. Richards[1] bei seinen Atomgewichtsuntersuchungen wiederholt aufmerksam gemacht hat.

Die neuere Krystallographie hat mehrfach gezeigt, dafs bei manchen Salzen Di- und Polymorphie erst bei den Mischkrystallen hervortreten. Durch Anwendung der thermischen Analyse fand Boeke[2] bei den Natriumsalzen der Schwefelsäuregruppe eine grofse Zahl von Modifikationen mit verwickelten Isomorphiebeziehungen. Es schien mir nicht ausgeschlossen, dafs sich hinter den oben be-

[1] Th. W. Richards, Vortrag, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 2770.
[2] Boeke, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 355.

ıriebenen Erscheinungen eine Neigung zur Bildung weiterer Modiationen des Kaliumchromats versteckt. Ich habe deshalb noch s Verhalten des Kaliumchromats zu einem isomorphen Salze, und 'ar zu Kaliumsulfat, zu studieren gesucht.

2. Das System Kaliumchromat-Kaliumsulfat.

Es ist schon lange[1] bekannt, dafs Kaliumchromat und Kaliumlfat, aus wässeriger Lösung gewonnen, beide rhombisch krystalliren und miteinander isomorph sind. Die Isomorphie ist ziemlich itgehend, entspricht aber doch nicht völlig dem idealsten Fall. ch L. STIBING[2] läfst sich nämlich die Gröfse der topischen hsén der Mischkrystalle nicht nach der einfachen Mischungsregel rechnen. Nach optischen Beobachtungen von E. MALLARD[3] ist s Kaliumsulfat dimorph; das bei gewöhnlicher Temperatur rhomsche Salz geht zwischen 600 und 650° in eine hexagonale Modiation über. LE CHATELIER[4] fand auf thermischem Wege 550° Umwandlungstemperatur. HÜTTNER und TAMMANN[5] geben neuergs 587° an. Über die Isomorphie des Kaliumchromats und lfats bei höherer Temperatur ist noch nichts bekannt.

Der Schmelzpunkt des Kaliumsulfats ist öfter[6] bestimmt worden, letzt von HÜTTNER und TAMMANN,[5] welche als Schmelzpunkt 1074° ıden. Den Schmelzpunkt des Kaliumchromats gibt LE CHATELIER erst[4] zu 975°, später[7] zu 940° an.

Das angewandte Versuchsverfahren schlofs sich im wesentlichen r im Göttinger Institut für anorganische Chemie ausgearbeiteten ermischen Analyse an. Kaliumsulfat und Kaliumchromat, welche gen des lästigen Dekrepitierens zuvor über die Umwandlung bei 6° hinaus erhitzt worden waren, wurden in Porzellangefäfsen von agensglasform in einer Gesamtmenge von 20.0 g zusammenschmolzen. Nach gutem Umrühren wurde die Abkühlungs- und

[1] MITSCHERLICH, *Pogg. Ann.* 18 (1830), 168. — BROOKE, *Ann. d. phil.* , 120.

[2] STIBING, *Z. f. Krystall.* 41 (1906), 611.

[3] Vergl. O. LEHMANN, Molekular-Physik, Bd. 1, S. 171, (Leipzig 1888). — OTH, Einleitung in die chem. Krystall, S. 6, (Leipzig 1904).

[4] LE CHATELIER, *Bull. soc. chim.* [2] 47 (1887), 300.

[5] HÜTTNER und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 43 (1904), 215.

[6] Vergl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen, 3. Aufl., S. 275.

[7] LE CHATELIER, *Compt. rend.* 118 (1894), 350. 709. 800.

die Erhitzungskurve je zweimal aufgenommen. Zur Temperaturmessung diente ein an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichtes LE CHATELIERsches Thermoelement, welches durch Bestimmung des Schmelzpunktes des Kaliumsulfats öfters kontrolliert wurde. Die Ablesungen erfolgten in der Regel alle 10 Sekunden. Das Thermoelement war dabei durch ein dünnwandiges Porzellanrohr vor der Berührung mit der Schmelze geschützt. Die kalte Lötstelle wurde auf 0° gehalten, wodurch eine besondere Korrektion für die Temperatur derselben überflüssig wird. Als Heizquelle dienten selbstgefertigte elektrische Öfen: Mit einem Boden versehene eiserne Röhren von etwa 12 cm Länge und 2 cm innerem Durchmesser wurden mit etwa drei Lagen Asbestpapier umgeben, und dann mit etwa 8.8 m Nickeldraht von 0.5 mm Durchmesser spiralförmig umwickelt. Die Zwischenräume zwischen den Spiralen, sowie den einzelnen Asbestlagen wurden mit einem feinen Tonbrei ausgefüllt zur Verbesserung der Isolation, insbesondere auch gegen das Eisenrohr. Nach dem Trocknen kam das Rohr in einen Tonzylinder von etwa 7 cm Durchmesser, während der Zwischenraum mit Magnesia usta ausgefüllt und oben mit Asbestpappe abgeschlossen wurde. Dieser Ofen hat sich ausgezeichnet für die Versuche bewährt. Es können leicht und schnell Temperaturen bis zu etwa 1200° erreicht werden. Die Erhitzung ist sehr gleichmäfsig, so dafs die darin befindlichen Porzellanröhren auch bei raschem Erhitzen nicht springen.

In Tabelle 1 sind die Resultate der Abkühlungskurven zusammengestellt und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Das Ende der

Tabelle 1.

System Kaliumsulfat-Kaliumchromat.

Gehalt an K_2SO_4 Gew.-%	Gehalt an K_2SO_4 Mol.-%	Krystallisation Temp. in ° C	Krystallisation Zeitdauer in Sek.	Krystallisation Abkühlungsgeschwindigkeit in ° C pro Sek.	Umwandlung Temp. in ° C	Umwandlung Zeitdauer in Sek.	Umwandlung Abkühlungsgeschwindigkeit in ° C pro Sek.
(K_2CrO_4)							
0	0	971	160	0.65	666	110	0.28
20	21.8	975—965	130	0.63	652—644	110	0.27
40	42.6	996—989	115	0.67	640—637	90	0.28
60	62.6	1017—1011	115	0.65	625—624	90	0.23
80	81.7	1038—1032	125	0.65	605	100	0.25
(K_2SO_4)							
100	100.0	1072	125	0.65	586	110	0.25

Krystallisations-, resp. Umwandlungsintervalle ist nach der Methode von TAMMANN[1] berechnet, welche auf einem Vergleich der Abkühlungskurven des untersuchten Gemisches und der reinen Komponenten beruht. Da die Erhitzungskurven etwas weniger gleich-

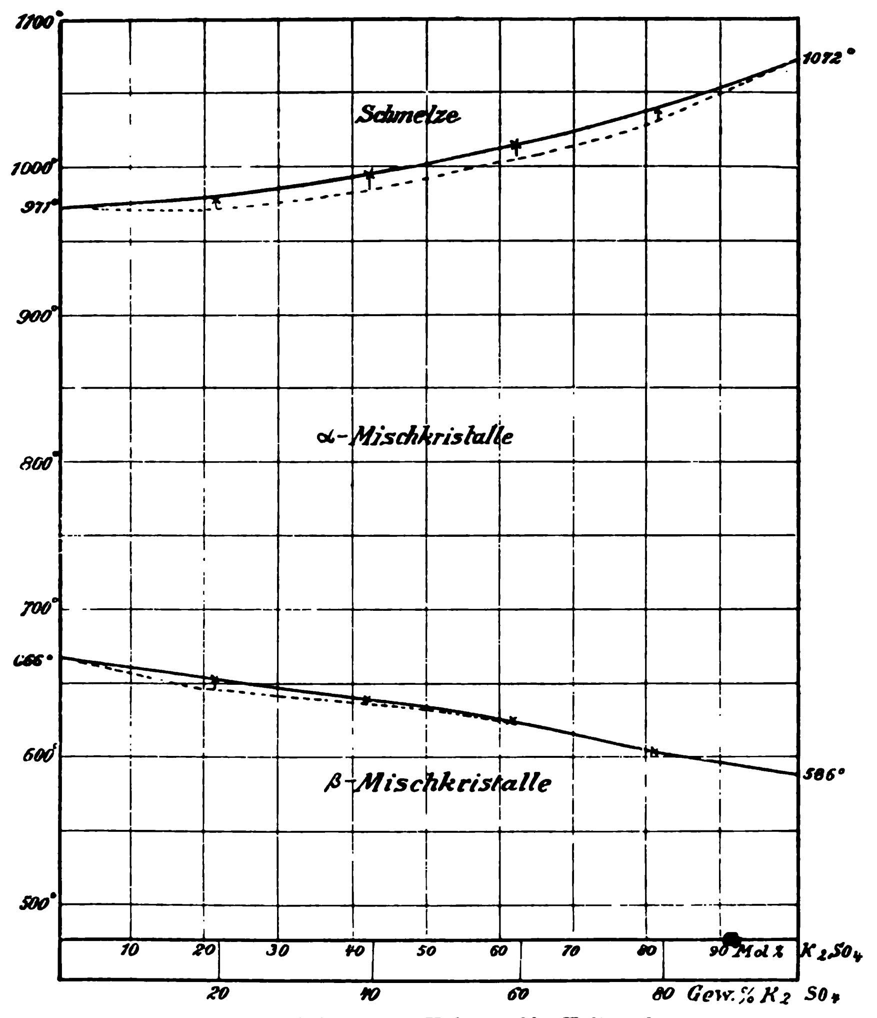


Fig. 1. Zustandsdiagramm Kaliumsulfat-Kaliumchromat.

mäfsig ausgebildet waren als die Abkühlungskurven, sind sie hier nicht berücksichtigt worden; doch ergaben sie fast die gleichen Resultate wie diese.

[1] G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 136.

Wie das Zustandsdiagramm in Fig. 1 zeigt, liegen sehr einfache Verhältnisse vor. Kaliumchromat und Kaliumsulfat bilden sowohl bei der Krystallisation aus dem Schmelzflufs (im α-Zustand), als auch nach der Umwandlung (im β-Zustand) eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen ohne Maximum oder Minimum in der Schmelz- bzw. Umwandlungskurve. Es sind daher nicht nur die bei gewöhnlicher Temperatur existierenden β-Formen, sondern auch die α-Formen der beiden Salze miteinander isomorph; während die β-Mischkrystalle rhombisch sind, dürften die α-Mischkrystalle hexagonal sein. Das Kaliumchromat besitzt eine starke Färbekraft; Mischkrystalle mit 20 °/$_0$ Kaliumchromat erschienen noch schwefelgelb. Die Farbeänderungen, welche bei reinem Kaliumchromat beobachtet wurden, zeigten sich auch bei den Mischungen. Neue Modifikationen wurden nicht aufgefunden.

II. Das System Kaliumchromat-Chromsäure.

1. Die Chromsäure.

Nach Angaben in der Literatur soll sich Chromsäure erst nach dem Schmelzen zersetzen. Als Zersetzungstemperaturen finden sich angegeben oberhalb 250°,[1] sowie oberhalb 200°[2]. Nach TRAUBE[3] schmilzt die Chromsäure bei 180—190°, nach MOISSAN[4] erstarrt sie bei ca. 170°. Nach ZETTNOW[5] läfst sich die Chromsäure bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt schmelzen, und beginnt bei 170° zu erstarren unter Temperaturerhöhung auf 192—193° während des Krystallisierens. Es schien danach vielleicht noch möglich, das Schmelzdiagramm des Systems Chromsäure-Kaliumchromat aufzunehmen.

Chromsäure, Präparat „Kahlbaum", wurde in Glasgefäfsen im elektrischen Nickeldrahtofen geschmolzen und die Abkühlungskurve mit einem in der Reichsanstalt geeichten Thermoelement aus Kupfer-Konstantan aufgenommen. Je nach dem Grade der Unterkühlung wurden verschiedene Krystallisationstemperaturen erhalten.

[1] ROSCOE-SCHORLEMMER, Ausführliches Lehrbuch der Chemie, 2. Bd., (2. Aufl., 1888—89), S. 595, und andere Lehrbücher.

[2] MOISSAN, Traité de chimie minérale, Bd. IV, S. 620.

[3] TRAUBE, *Lieb. Ann.* **66** (1848), 165.

[4] MOISSAN, *Ann. chim. phys.* [6] **5** (1885), 468.

[5] ZETTNOW, *Pogg. Ann.* **143** (1871), 474.

Die Chromsäure ist bei diesen Temperaturen bereits zähflüssig, und die Krystallisationsgeschwindigkeit offenbar schon zu gering, so dafs die wahre Schmelztemperatur nach Beginn der spontanen Krystallisation nicht mehr erreicht werden konnte. Unterkühlungen wurden bis auf 170° herab erhalten; die Krystallisationstemperatur war dann 180—183°. Beim Erhitzen ergab sich als Schmelzpunkt 196°. Bei etwa 200° machte sich bereits Zersetzung bemerkbar durch schwachen Geruch nach Ozon und Auftreten einzelner kleiner Gasblasen. Hielt man die Temperatur einige Zeit auf 200°, wurde infolge der Zersetzung eine etwas niedrigere Schmelztemperatur gefunden; auch die Fähigkeit zur Unterkühlung vergröfserte sich dann.[1] Es ist nicht ausgeschlossen, dafs die wahre Schmelztemperatur der Chromsäure noch etwas höher liegt als bei 196°.

Die Hoffnung, dafs die Chromsäure auf Zusatz von Kaliumchromat erheblich beständiger werden könnte, wurde nicht erfüllt. Die Chromsäure liefs sich weder mit Kaliumchromat noch mit Kaliumdichromat ohne erhebliche Zersetzung zusammenschmelzen. Auch Kaliumtrichromat, welches nach SCHREINEMAKERS[2] aus einer Lösung von Kaliumdichromat und Chromsäure in Wasser dargestellt war, zersetzt sich beim Schmelzen. Es wurde deshalb darauf verzichtet, Systeme mit mehr als 50 Mol.-% CrO_3 zu untersuchen. Dagegen liefs sich leicht das Schmelzdiagramm für Kaliumdichromat-Kaliummonochromat aufnehmen.

2. Das System Kaliumdichromat-Kaliummonochromat.

Kaliumdichromat und Kaliummonochromat wurden in Porzellangefäfsen zusammengeschmolzen. Die Resultate der Abkühlungskurven sind in Tabelle 2 und in Fig. 2 zusammengestellt. Die Zeitdauer der Umwandlung ist in Senkrechten (mit willkürlicher Einheit für die Zeit) auf der Umwandlungslinie, die der eutektischen Krystallisation auf der eutektischen Horizontalen aufgetragen. Aus den Erhitzungskurven war das Ende der Schmelzung meist nicht gut zu ermitteln. Das Eutektikum $K_2Cr_2O_7 + K_2CrO_4$ liegt bei ca. 393° und ca. 99 Gew.-% $K_2Cr_2O_7$, also dem Schmelzpunkt des reinen Kaliumdichromats, 396°, sehr nahe. Die Umwandlung des

[1] Bei längerem Erhitzen (6 Stunden) im zugeschmolzenen evakuierten Glasrohr konnte auch an krystallisierter Chromsäure unterhalb der Schmelztemperatur (bei 150—160°) Zersetzung derselben beobachtet werden.

[2] SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1906), 85; vergl. auch KOPPEL und BLUMENTHAL, *Z. anorg. Chem.* 53 (1907), 228.

Tabelle 2.

System Kaliumchromat-Chromsäure (bzw. Kaliumdichromat).

Gehalt an $K_2Cr_2O_7$ Gew.-%	CrO_3 Gew.-%	CrO_3 Mol.-%	Abkühlungsgeschwindigkeit in ° C pro Sek.	Temp. d. ersten Knick in ° C	Umwandlung Temp. in ° C	Umwandlung Zeitdauer in Sek.	Eutekt. Krystal. Temp. in ° C	Eutekt. Krystal. Zeitdauer in Sek.
(K_2CrO_4)								
0	0	0	0.65	971 (Zeitd.160)	666	110	—	—
25.0	8.5	15.3	0.55	909	665	80	390	175
50.0	17.0	28.4	0.35	812	665	40	393	280
75.0	25.5	39.9	0.23	675	665	10	393	400
90.0	30.6	46.1	0.21	504	—	—	394	450
95.0	32.3	48.1	0.18	444	—	—	392	460
97.5	33.1	49.0	0.17	414	—	—	393	495
98.75	33.6	49.5	0.15	402	—	—	394	495
($K_2Cr_2O_7$)								
100.0	34.0	50.0	0.22	396 (Zeitd.495)	—	—	—	—

α-K_2CrO_4 in β-K_2CrO_4 erfolgt in Berührung mit einer Schmelze, die ca. 75.5 Gew.-% $K_2Cr_2O_7$ enthält. Die Schmelzkurve für Kaliummonochromat zerfällt demgemäfs in zwei Teile, welche sich ohne wesentlichen Knick fortsetzen.

Nach E. Mitscherlich[1] krystallisiert Kaliumdichromat aus der Schmelze in derselben (triklinen) Form, wie bei gewöhnlicher Temperatur aus wässeriger Lösung, zerfällt aber beim Abkühlen bei einer bestimmten Temperatur zu einem Pulver. Nach Mitscherlich rührt das Zerfallen des geschmolzenen Salzes von einer ungleichen Zusammenziehung der Krystalle nach verschiedenen Richtungen her. Nach G. Tammann[2] liegt aber eine Umwandlung mit unmerklicher Energieänderung bei grofser Volumenänderung vor; die Abkühlungskurve zeigte keine Diskontinuität, während das Probierglas bei 240° infolge der die Umwandlung begleitenden Ausdehnung gesprengt wurde. Ich fand auf den Abkühlungskurven ebenfalls keinen Knick.[3]

[1] E. Mitscherlich, *Pogg. Ann.* 28 (1833), 120.

[2] G. Tammann, Krystallisieren und Schmelzen, (Leipzig 1903), S. 40.

[3] (Nachschrift bei der Korrektur.) S. Żemczużny, *Z. anorg. Chem.* 57 (1908), 273, ist es inzwischen mittels einer empfindlicheren Methode (Registrierapparat von Kurnakow und ungeschütztes Thermoelement) gelungen einen deutlich ausgesprochenen Haltepunkt bei 236° aufzufinden.

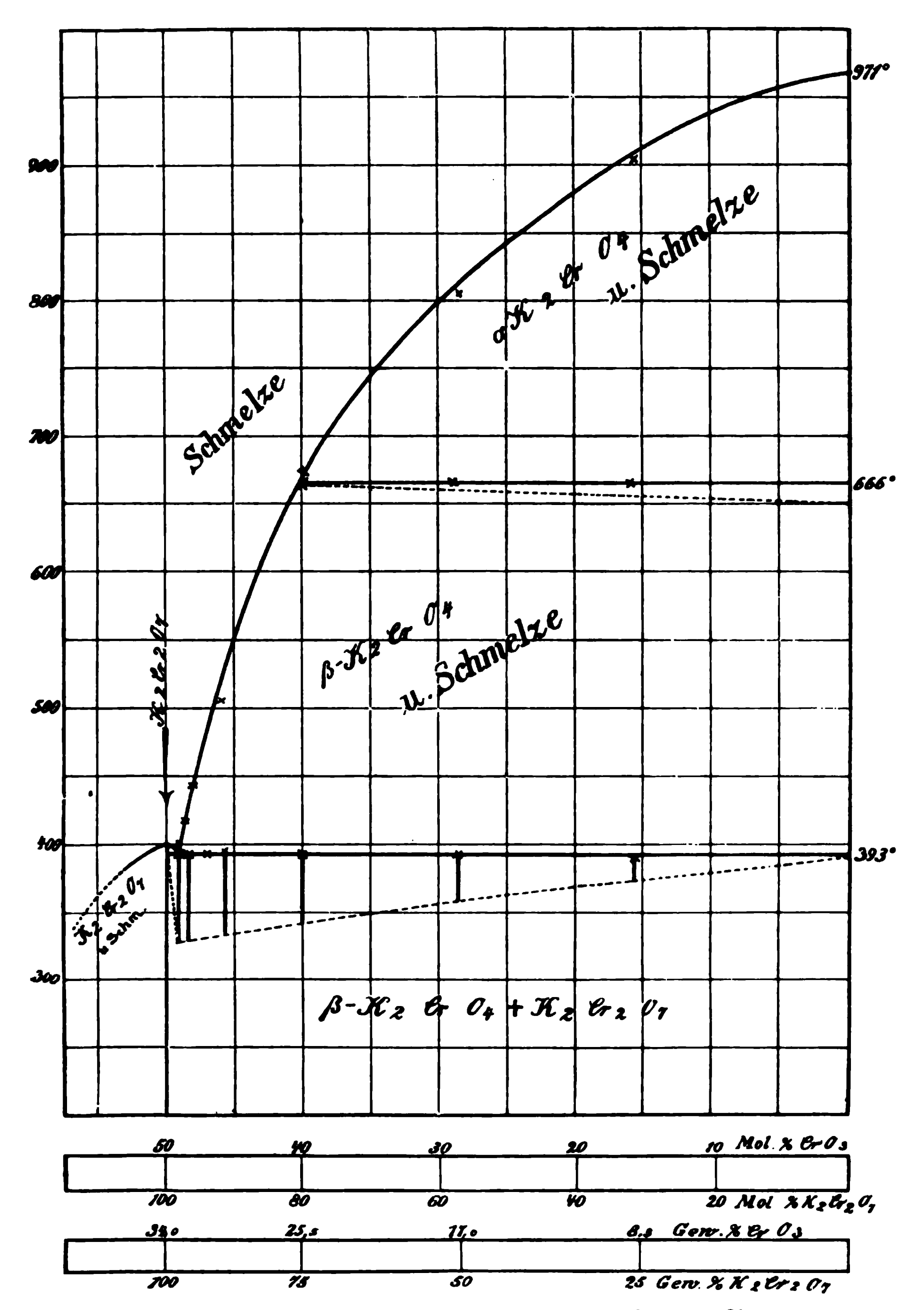


Fig. 2. Zustandsdiagramm Kaliumchromat-Kaliumdichromat (Chromsäure-Kaliumchromat).

Durch die Ausdehnung wurden selbst Porzellangefäfse mit 2 mm dicken Wänden gesprengt.

Das Kaliumdichromat verträgt hohes Erhitzen auch nicht völlig ohne Zersetzung. Schon BUFF[1] beobachtete, dafs Kaliumdichromat, 30 Minuten unter Luftabschlufs geschmolzen, infolge Abgabe von Sauerstoff 0.02 % an Gewicht verlor; beim Auflösen des Dichromats in Wasser blieb ein kleiner Rückstand von grünem Chromoxyd. Auch ich beobachtete, dafs Schmelzen, die auf etwa 1000° erhitzt waren, geringe Mengen eines schwarzgrünen in Wasser unlöslichen Chromoxyds enthielten; die erstarrten Schmelzen besafsen dann statt einer rotgelben eine ins Bräunliche gehende Farbe. Ein wesentlicher Einflufs dieser Zersetzung auf die Schmelztemperatur konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Zusammenfassung.

1. Kaliummonochromat existiert in zwei krystallinischen Modifikationen, welche sich bei 666° ineinander umwandeln. Die bei höherer Temperatur existierende α-Form bildet mit hexagonalem α-Kaliumsulfat, die bei gewöhnlicher Temperatur bestehende rhombische β-Form, mit β-Kaliumsulfat eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Die Schmelz- und die Umwandlungskurven zeigen weder ein Maximum noch ein Minimum. Die Farbenänderung des β-Kaliumchromats mit der Temperatur erfolgt allmählich und zeigt keine polymorphe Änderung an.

2. Die Chromsäure schmilzt bei ca. 196° unter geringer Zersetzung; die Schmelze läfst sich leicht um 26° unterkühlen. Gegen 200° wird die Zersetzung der Chromsäure schon sehr merklich.

3. Es gelingt nicht, Schmelzen von Chromsäure und Kaliumchromat mit mehr als 50 Mol.-% CrO_3 ohne Zersetzung der Chromsäure herzustellen. Kaliumdichromat zersetzt sich beim Erhitzen auf die Schmelztemperatur des Monochromats (971°) merklich unter Abscheidung niederer Oxyde des Chroms.

4. Schmelzpunkt des Kaliummonochromats 971°, des Dichromats 396°, eutektischer Punkt für ($K_2CrO_4 + K_2Cr_2O_7$) 393° mit einer Schmelze der Zusammensetzung 99 Gew.-% $K_2Cr_2O_7$. Zusammensetzung der Schmelze bei der Umwandlung α-$K_2CrO_4 \rightleftarrows \beta$-$K_2CrO_4$ bei 666° ca. 75.5 Gew.-% $K_2Cr_2O_7$.

[1] BUFF, *Ann. d. Chem.* **110** (1859), 257.

Charlottenburg, im Dezember 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1908.

Über wasserfreie Molybdate I.

Von

E. Groschuff.

Mit 1 Figur im Text.

Untersuchungen von Schmelzlösungen der Molybdänsäure liegen bisher noch nicht vor. Bei der bekannten Neigung der Molybdänsäure zur Komplexbildung würde die Untersuchung des Verhaltens dieser Säure gegenüber Schmelzen von Salzen besonderes Interesse beanspruchen können. Die im Vergleich zur Chromsäure[1] gröfsere Beständigkeit der Molybdänsäure liefs die Hoffnung gerechtfertigt erscheinen, dafs es möglich ist, vollständige Schmelzdiagramme von Molybdänsäure mit ihren neutralen Salzen aufzunehmen. In der vorliegenden Abhandlung sollen uns die Molybdänsäure-Natriummolybdatschmelzen beschäftigen. Die angewandte Methode ist die in der Kaliumchromatarbeit[1] schon benutzte thermische Analyse von G. Tammann.[2]

I. Molybdänsäure-Natriummolybdat.

Molybdänsäureanhydrid, MoO_3, schmilzt nach kalorimetrischen Bestimmungen von Carnelley[3] bei 759 ± 2°. Ich fand durch Aufnahme der Abkühlungskurve bzw. Erhitzungskurve als Schmelzpunkt 791°. Im Gegensatz zur Chromsäure ist die Neigung zur Unterkühlung gering; es wurden nur Unterkühlungen um etwa 5° beobachtet. Bei Abwesenheit reduzierender Substanzen schmilzt das Anhydrid unzersetzt. In der Kälte weifs, färbt es sich beim Erhitzen gelb. Die Schmelze besitzt dunkelgelbe Farbe. In der Nähe der Schmelztemperatur beginnt das Anhydrid zu sublimieren; doch

[1] E. Groschuff, *Z. anorg. Chem.* 58 (1908), 102.
[2] G. Tammann, *Z. anorg. Chem.* 37 (1903), 303; 45 (1905), 24; 47 (1905), 294.
[3] Carnelley, *Journ. Chem. Soc.* 33 (1878), 273.

war bei den hier vorliegenden Versuchen die Menge des Sublimats stets so gering, dafs die dadurch hervorgerufene Konzentrationsänderung ohne merklichen Einflufs auf die Abkühlungskurven blieb. Das Sublimat setzt sich im kälteren Teile des Porzellanschmelzrohres ab und kann leicht wieder mit der Schmelze vereinigt werden.

Natriumsalze der Molybdänsäure gibt es bekanntlich in grofser Mannigfaltigkeit. Die Komponenten kommen in folgenden Proportionen vor: 1, 2, $2^1/_3$, 3, 4, 8, 10 und 16 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. Na_2O. In der Regel enthalten diese meist aus wässeriger Lösung gewonnenen Salze nach beträchtliche Mengen Krystallwasser. In wasserfreiem Zustand sind in der Literatur nur zwei Salze aufgeführt: Na_2MoO_4 und $Na_2Mo_2O_7$.

Das wasserfreie Natriummonomolybdat, Na_2MoO_4, wird durch Zusammenschmelzen von Natriumcarbonat und Molybdänsäure in äquivalenten Mengen oder durch Entwässern seiner Hydrate erhalten. Nach K. Hüttner und G. Tammann[1] schmilzt es bei 692° und zeigt zwei Umwandlungen bei etwa 600° und 400°. H. E. Boeke[2] fand noch eine dritte Umwandlung und gibt die Umwandlungstemperaturen zu 619°, 587° und 431° an. Ich kann die Existenz dieser drei Umwandlungen bestätigen. Der thermische Effekt der Umwandlung bei 587° ist, wie Boeke bereits angibt, so gering, dafs er leicht übersehen werden kann. Infolge eines geringen Gehaltes an Sulfat sind die von mir gefundenen Umwandlungstemperaturen (vergl. Tabelle 2) meist niedriger als die von Boeke angegebenen. Wie Boeke gezeigt hat, bildet Natriummolybdat mit Natriumsulfat Mischkrystalle, deren Umwandlungstemperaturen mit zunehmendem Gehalt an Sulfat sich erniedrigen. Besonders stark ist die Erniedrigung bei der Umwandlung bei 431°; bei einem Gehalt von 1.4% Na_2SO_4 betrug sie nach Boeke ca. 200°. Daraus kann man entnehmen, dafs das von mir verwandte Natriummolybdat etwa 0.1 bis 0.2% Sulfat enthalten haben mufs. Für die vorliegende Arbeit schien es nicht wichtig, diese Verunreinigung zu berücksichtigen.

Zur Darstellung von Natriumdimolybdat schmolzen Svanberg und Struve[3] Natriumcarbonat und Molybdänsäure in dem entsprechenden Verhältnis zusammen. Die erhaltene krystallinische Masse zerfiel beim Zerdrücken unter Wasser in kleine Krystalle, die sich nur schwierig in Wasser lösten. Aus der Lösung in heifsem

[1] Hüttner und Tammann, *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 219.
[2] Boeke, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 359.
[3] Svanberg und Struve, *Journ. prakt. Chem.* **44** (1847), 265 u. 277.

Wasser erhielten sie ein Salz der Formel $Na_2Mo_2O_7.H_2O$. ULLIK[1] fand, dafs die Schmelze auch nach dem Zerdrücken unter Wasser noch die Zusammensetzung entsprechend der Formel $Na_2Mo_2O_7$ besafs. Ferner fand der letztere, dafs die Molybdänsäure beim Zusammenschmelzen mit Natriumnitrat in äquivalenter Menge das Natriumnitrat nur etwa zur Hälfte zersetzte; beim Behandeln mit Wasser blieb ein Rückstand, welcher der Formel $Na_2Mo_2O_7$ entsprach. Bei den Versuchen von ULLIK ist der Einwand, dafs Gemische von dieser Zusammensetzung vorliegen können, nicht ganz ausgeschlossen. Wie aus den weiter unten mitgeteilten Schmelzversuchen hervorgeht, existiert ein Natriumdimolybdat tatsächlich und kann das Entstehen eines anderen Salzes nicht in Frage kommen. Aus den Versuchen von ULLIK mit Natriumnitrat würde dann hervorgehen, dafs das Natriumdimolybdat in der Schmelze nicht dissoziiert und gegen geschmolzenes Natriumnitrat widerstandsfähig ist.

Zu den Schmelzversuchen verwandte ich Molybdänsäureanhydrid MoO_3 und Natriummolybdatdihydrat, $Na_2MoO_4.2H_2O$, von KAKLBAUM. Das letztere gibt oberhalb 100° leicht das Krystallwasser ab. Als Heizquelle verwandte ich den früher[2] beschriebenen elektrischen Nickelofen; auch die sonstige Versuchsanordnung schliefst sich der in der Chromatarbeit angegebenen an. Die Resultate der Abkühlungskurven sind in Tabelle 1 u. 2 und in Fig. 1 wiedergegeben. Im unteren Teil der Figur ist in Hilfsdiagrammen (mit willkürlichen Einheiten für die Zeit) die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation, sowie der Umwandlungspunkte dargestellt. Die Erhitzungskurven konnten in der Regel nicht verwertet werden, da das Ende des Schmelzens Ungenauigkeiten zeigte, offenbar infolge mangelhafter Durchmischung in der Schmelze, langsamer Einstellung des Gleichgewichtes und dergleichen.

Die Schmelzkurve *ABCDEFG* in Fig. 1 zeigt infolge Auftretens einer Verbindung ein deutliches von zwei Minima *B* und *D* begleitetes Maximum bei *C*. Da das Maximum bei 50 Mol.-% MoO_4Na_2 liegt und die Zeitdauer der beiden eutektischen Krystallisationen bei 495 und 551° hier gleich Null wird, ist die Verbindung ein Natriumdimolybdat der Formel $Na_2Mo_2O_7$. Die Abkühlungs- und die Erhitzungskurve zeigen nur einen dem Schmelzpunkt entsprechenden Haltepunkt. Das Natriumdimolybdat besitzt pris-

---

[1] ULLIK, *Ann. Pharm.* **144**, 204 u. 320; *Wien. Akad. Ber.* [2] 55 (1867), 774.
[2] E. GROSCHUFF, *Z. anorg. Chem.* 58 (1908), 102.

Tabelle 1.

System Molybdänsäureanhydrid-Natriummolybdat. (Primäre und eutektische Krystallisation.)

Gehalt an Na_2MoO_4 Gew.-%	Mol.-%	Primäre Krystallisation: Abkühlungsgeschwindigkeit in °C pro Sek.	Primäre Krystallisation: Temp. in °C	Primäre Krystallisation: Zeitdauer in Sek.	Eutekt. Krystallis.: Temp. in °C	Eutekt. Krystallis.: Zeitdauer in Sek.
(MoO_3)						
0	0	0.32	791	470	—	—
10	7.2	0.29	732	—	487	175
20	14.9	0.26	626	—	493	300
25	18.9	0.20	561	—	491	360
30	23.0	0.19	—	—	494	420
32.3	25.0	0.18	—	—	499	440
35	27.3	0.18	506	—	499	400
40	31.8	0.19	531	—	495	295
50	41.1	0.25	582	—	489	130
($Na_2Mo_2O_7$)						
58.86	50.0	0.25	612	400	—	—
60	51.2	0.24	607	—	—	—
70	62.0	0.22	592	—	550	200
75	67.7	0.22	575	—	550	290
80	73.6	0.21	554	—	552	380
85	79.8	0.23	586	—	552	295
90	86.3	0.24	623	—	549	190
95	93.0	0.25	655	—	546	125
(Na_2MoO_4)						
100	100	0.25	686	240	—	—

Tabelle 2.

System Molybdänsäureanhydrid-Natriummolybdat. (Umwandlungspunkte.)

Gewichts-% Na_2MoO_4	1. Umwandlung: Temp. in °C	1. Umwandlung: Zeitdauer in Sek.	2. Umwandlung: Temp. in °C	2. Umwandlung: Zeitdauer in Sek.	3. Umwandlung: Temp. in °C	3. Umwandlung: Zeitdauer in Sek.
90	614	10	567	10	412	15
95	620	50	570	15	410	22
(Na_2MoO_4) 100	609	85	575	20	408	30
Na_2MoO_4 nach Boeke	619	—	587	—	431	—
Na_2MoO_4 nach Hüttner und Tammann	600	-	—	—	400	—

:hen Habitus, welcher an den des Kaliumdichromats erinnert, schmilzt bei ca. 612°. Durch Zusatz von Molybdänsäure-.rid, bzw. Natriummolybdat wird der Schmelzpunkt erniedrigt.

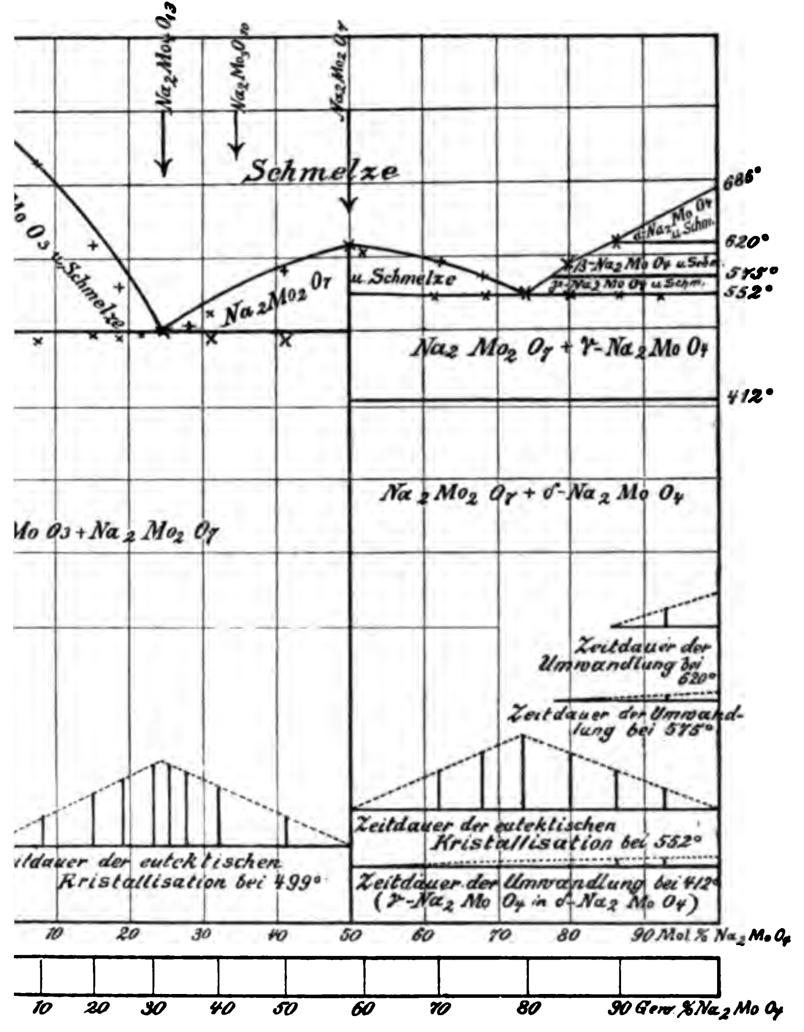


Fig. 1. Zustandsdiagramm Molybdänsäure-Natriummolybdat.

ındlungserscheinungen ähnlich den beim Kaliumdichromat chteten konnten beim Dimolybdat nicht wahrgenommen n.

3ei den molybdänsäurereicheren Schmelzen von 0—50 Mol.-% oO_4 krystallisiert primär von 0 bis ca. 24.5 Mol.-% Na_2MoO_4

Molybdänsäureanhydrid, von ca. 24.5—50 Mol.-% Na_2MoO_4 Natriumdimolybdat, sekundär bei 495° das Eutektikum $MoO_3 + Na_2Mo_2O_7$, dessen Schmelze ca. 24.5 Mol.-% Na_2MoO_4 enthält. Wie das Diagramm zeigt, liegen die experimentell ermittelten Werte für den Beginn der (primären) Krystallisation etwas niedriger, als den Kurven *AB* und *BC* entspricht. Wollte man diese Kurven den gefundenen Werten entsprechend zeichnen, müfste sich zwischen etwa 23 und 26 Mol.-% Na_2MoO_4 eine Lücke befinden, und es wäre hier das Auftreten einer neuen Phase, etwa eines Natriumtri- oder -tetramolybdates, zu erwarten. Nach Beobachtungen bei 25 Mol.-% Na_2MoO_4, namentlich mikroskopischer Natur, krystallisiert aber nur Molybdänsäureanhydrid und Natriumdimolybdat aus. Die Unstimmigkeit ist daher lediglich auf Unterkühlungserscheinungen zurückzuführen. In Übereinstimmung hiermit wurden aus den Erhitzungskurven für das Ende der Schmelzung zum Teil höhere Zahlen erhalten, als den Kurven *AB* und *BC* entsprechen.

Bei den molybdänsäureärmeren Schmelzen von 50—100 Mol.-% Na_2MoO_4 krystallisiert primär von 50 bis etwa 73 Mol.-% Na_2MoO_4 ebenfalls Natriumdimolybdat, von 73—100 Mol.-% Na_2MoO_4 je nach der Krystallisationstemperatur eine der drei Modifikationen α, β, γ des Natriummonomolybdats, und zwar zwischen den Punkten *D* und *E* γ-Natriummolybdat, *E* und *F* β-Molybdat, *F* und *G* α-Molybdat. Sekundär krystallisiert zwischen 50 und 100 Mol.-% Na_2MoO_4 bei 551° das Eutektikum $Na_2Mo_2O_7 + \gamma$-Na_2MoO_4, dessen Schmelze ca. 73 Mol.-% Na_2MoO_4 enthält. Aufserdem liefsen sich auch die Umwandlungen der jeweils ausgeschiedenen Natriummolybdatmodifikationen beobachten.

Die Kurve *DG* geht ohne merkliche Knicke durch die Punkte *E* und *F*, in welchen die Umwandlung von β- in γ-, bzw. α- in β-Na_2MoO_4 in Berührung mit der Schmelze erfolgt.

Zusammenfassung.

1. Molybdänsäureanhydrid schmilzt (bei Zutritt von Luft) unzersetzt bei etwa 791°.

2. Wasserfreies Natriummolybdat kommt, wie Boeke bereits fand, in vier Modifikationen vor, und zeigt drei thermisch wahrnehmbare Umwandlungspunkte.

3. Molybdänsäureanhydrid und Natriummolybdat bilden beim Krystallisieren aus dem Schmelzflufs nur eine Verbindung: Natriumdi-

molybdat, $Na_2Mo_2O_7$; Schmelzpunkt 612°; Eutektikum mit γ-Na_2MoO_4 bei 551° und 73 Mol.-% Na_2MoO_4; Eutektikum mit Molybdänsäureanhydrid bei 495° und 24.5 Mol.-% Na_2MoO_4.

4. Aus den Versuchen von Ullik läfst sich folgern, dafs das Natriumdimolybdat im Schmelzflufs gegen Natriumnitrat beständig ist und nicht in seine Komponenten dissoziiert.

Charlottenburg, 12. Januar 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1908.

- - -

Über Chromate.

Von

S. H. C. Briggs.

In der letzten Nummer dieser Zeitschrift[1] weisen die Herren W. Parravano und A. Pasta darauf hin, dafs eine Anzahl von Verbindungen, die in meiner Arbeit: „Über Chromate“[2] beschrieben sind, bereits früher von ihnen dargestellt und in der Gazetta Chimica Italiana **37,** II 1907 beschrieben wurden.

Ich bedaure sehr, dafs die Untersuchung von Parravano und Pasta in meiner Mitteilung nicht erwähnt wurde; ich habe jedoch erst davon Kenntnis erhalten, als ein Referat darüber in der ersten Hälfte des Dezember im Journal of Chem. Society erschien. Damals befand sich aber meine Mitteilung bereits im Druck.

Da jedoch die Herren Parravano und Pasta die Priorität der Veröffentlichung besitzen, so werde ich meine Untersuchungen über die Verbindungen von Bichromaten mit Basen abbrechen und die weitere Bearbeitung den genannten Herren überlassen.

[1] 57, 247.

[2] *Z. anorg. Chem.* **56**, 246.

Cleckheaton, England. Privatlaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. März 1908.

Die quantitative Bestimmung von Arsen nach der Methode von Gutzeit.

Von

CHARLES ROBERT SANGER und OTIS FISHER BLACK.[1]

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Es sind bereits verschiedene Versuche gemacht worden, die sogenannte GUTZEITsche Reaktion für die quantitative Bestimmung von Arsen auszuarbeiten, besonders in England seit den im Jahre 1900 epidemisch auftretenden Arsenvergiftungen durch Bier.

KELYNACK und KIRKBY[2] schlugen vor, eine annähernde Bestimmung der Arsenmenge in Bier in der Weise vorzunehmen, das man den aus dem Arsenwasserstoff einer gegebenen Menge auf Quecksilberchloridpapier entstehenden Fleck mit einem Fleck vergleicht, der durch eine bestimmte Menge einer Normallösung von Arsen gebildet wird.

BIRD[3] führte eine sorgfältige Untersuchung aus über die Bedingungen, unter denen der Arsenfleck auf Quecksilberchloridpapier am besten erhalten und identifiziert wird, mit besonderer Berücksichtigung der Einflüsse von Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff. Obwohl BIRDs Untersuchung die quantitative Anwendung aufserordentlich nahe legt, nimmt er selbst an, dafs die Probe nur annähernd quantitativ sei, insofern der aus einer gegebenen Menge der Substanz, z. B. Bier, erhaltene Fleck gröfser oder kleiner ausfallen kann als der Fleck, der eine bestimmte Grenze für diese Menge angibt. Er betrachtet die Probe auch im negativen Sinne als zuverlässig.

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

[2] Arsenical Poisoning in Beer Drinkers, S. 88, London, Ballière, Tindall and Cox, 1901.

[3] *Analyst* 26 (1901), 181.

TREADWELL und COMMENT[1] verglichen die bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Silbernitratpapier erhaltenen Flecken mit einer Reihe von Flecken, die durch bestimmte Mengen einer normalen Lösung von Arsen entstanden waren. Die von diesen Autoren für die Auffindung des Arsens in Mineralwässern ausgearbeitete Methode soll gute Resultate gegeben haben.

DOWZARD[2] schlug nach Beschreibung einer Modifikation der GUTZEITschen Probe zur Auffindung kleiner Spuren von Arsen in geringen Flüssigkeitsvolumen vor, eine Reihe von Normalflecken herzustellen, die in einer dichtverschlossenen Flasche an einem dunklen Orte aufbewahrt werden sollten.

THOMSON[3] versuchte, die Reaktion quantitativ zu gestalten, indem er den Arsenwasserstoff durch ein Rohr leitete, in dem mit Quecksilberchloridlösung getränkte Baumwollfäden oder Papier hingen, welche nach der Intensität der darauf hervorgerufenen Flecken die Menge des vorhandenen Arsens zeigen sollten. THOMSON stellte jedoch fest, dafs seine Resultate unzuverlässig waren.

GOODE und PERKIN[4] machten eine Reihe von Versuchen, um festzustellen, ob die GUTZEITsche Probe quantitativ gestalten werden könnte, und ob sich ein Satz von Normalflecken herstellen liefse, der wenigstens so dauerhaft wäre, wie die Normalspiegel bei dem Berzelius-Marshverfahren. Wie gewöhnlich, wurden auf einem mit Quecksilberchlorid behandelten Papier Flecken hergestellt; aber die Unmöglichkeit, sie haltbar zu machen, führte dazu, dafs man die quantitativen Bestimmungen aufgab, mit Ausnahme des Falles, wo man einen gegebenen Fleck an frisch hergestellten Vergleichsflecken messen konnte.

LANGMUIR[5] brachte, um die Gegenwart von unzersetzten Arsenwasserstoff bei dem Verfahren von MARSH festzustellen, am Ende des Auslafsrohres einen mit gesättigter Lösung von Quecksilberchlorid getränkten Papierstreifen an. Offenbar kam er nicht auf den Gedanken, dieses auch quantitativ zu benutzen, aber er scheint die gewöhnlichen Farbflecken mit Erfolg bei der annähernden Bestimmung des Arsens im Glycerin verwendet zu haben.

---

[1] TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, S. 138, (1902).

[2] *Chem. News* 86 (1902), 3.

[3] Royal Commission on Arsenical Poisoning, Final Report. II, S. 58, London.

[4] *Journ. Soc. Chem. Ind.* 25 (1906), 507.

[5] *Journ. Amer. Chem. Soc.* 21 (1899), 133.

Neben den angeführten Autoren sind ohne Zweifel noch viele andere imstande gewesen, die Gutzeitreaktion zur angenäherten Analyse zu benutzen. Aber wir haben keine sorgfältige Untersuchung der Bedingungen auffinden können, unter denen die Reaktionen quantitativ mit einiger Genauigkeit angewendet werden könnte.

Die Hauptschwierigkeit bei der Unterscheidung zwischen Flecken, die durch verschiedene Mengen von Arsenwasserstoff auf Silbernitrat oder Quecksilberchloridpapier entstehen, liegt in dem Umstand begründet, dafs die Reaktion zum Teil auf der Oberfläche und zum Teil in der Faser des Papieres stattfindet. Aufserdem ist eine einzige Schicht von Papier nicht immer ausreichend, allen frei gemachten Arsenwasserstoff zurückzuhalten, und Flecke von gleichen Mengen Arsenwasserstoff sind nicht immer von der gleichen Dichtigkeit. Diese Schwierigkeiten verschwinden fast gänzlich, wenn man den Arsenwasserstoff nicht gegen die Oberfläche, sondern an ihr entlang wirken läfst. Das Prinzip der Modifikation, welches wir demnach vorschlagen, um die GUTZEITsche Reaktion einer genauen quantitativen Anwendung fähig zu machen, besteht darin, dafs der Arsenwasserstoff über einen mit Quecksilberchlorid imprägnierten Papierstreifen geleitet wird, worauf sodann das so erhaltene farbige Band mit einer Reihe von Farbstreifen verglichen wird, die aus bekannten Mengen einer normalen Arsenlösung hergestellt worden sind. Wir glauben, dafs der Mifserfolg von THOMSON lediglich auf die unzweckmäfsigen Versuchsbedingungen zurückzuführen ist.

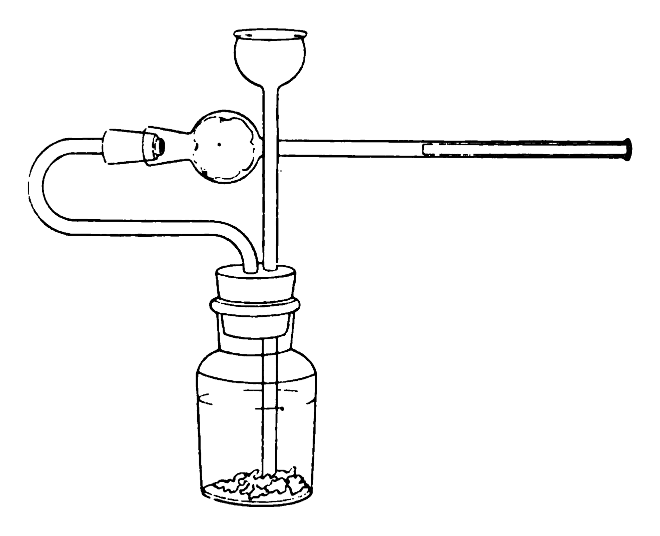
Unsere Versuche haben nicht nur den Schlufs bestätigt, zu dem die meisten Chemiker, welche die GUTZEITschen Reaktionen untersucht haben, kamen, dafs nämlich die Anwendung von Quecksilberchlorid vom qualitativen Standpunkt der Anwendung des Silbernitrats überlegen sei, sondern es hat sich auch gezeigt, dafs das erstere Reagens für die quantitative Analyse vorzuziehen ist.

Eine sorgfältige Untersuchung der Bedingungen der Reaktion nach den oben angegebenen Prinzipien, welche zum gröfsten Teil ohne Kenntnis der Arbeiten der erwähnten Autoren ausgeführt wurde, hat gezeigt, dafs die Reaktion zur Basis einer einfachen und ziemlich genauen Methode gemacht werden kann, ohne dafs gröfsere Vorsichtsmafsregeln erforderlich sind, als die gewöhnlich üblichen.

Das Verfahren.

Empfindliches Quecksilberchloridpapier. Für diesen Zweck benutzten wir zuerst ein weiches Filterpapier von dichter

Struktur; später aber verwandten wir mit gröfserem Vorteil ein kalt geprefstes Zeichenpapier von WHATMAN. Das letztere ergibt nicht nur bessere Resultate in der Farbe, sondern widersteht auch wegen seiner gröfseren Stärke besser einer folgenden Behandlung zur Entwickelung oder Identifizierung der Farbe. Ein Quadratmeter dieses Papiers wiegt ungefähr 160 g. Es wird in Streifen geschnitten, die gleichmäfsig 4 mm breit sind. Wir benutzten für diesen Zweck ein sorgfältig hergestelltes Messinglineal von genau dieser Breite. Das Schneiden kann mit einem scharfen Messer erfolgen, genauer und schneller läfst es sich jedoch mit der Maschine ausführen, die in jeder Druckerei zu finden ist.



Die Streifen, die sauber und frei von Staub sein müssen, werden imprägniert, indem man sie wiederholt durch eine 5 % ige Lösung von umkrystallisierten Quecksilberchlorid hindurchzieht, bis sie vollständig durchweicht sind. Sie werden dann zum Trocknen auf ein horizontales Gestell von Glasröhren oder Glasstäben gelegt und, wenn sie trocken sind, sofort in 7 cm lange Stücke geschnitten, wobei man die Enden, an denen sie während des Imprägnierens gehalten wurden, verwirft. Ein Bündel dieser Streifen wird in einem verschlossenen Rohr oder in einer Flasche über Calciumchlorid, welches mit Baumwolle bedeckt ist, in der Dunkelheit bis zum Gebrauch aufbewahrt.

Der Reduktionsapparat (siehe die Figur). Dieser Apparat besteht aus einer Glasflasche von 30 ccm Inhalt, die mit einem

reinen Gummistopfen mit zwei Bohrungen verschlossen ist. Durch die eine der Bohrungen geht ein kleines Trichterrohr von etwa 15 cm Länge, welches am unteren Ende bis auf etwa 1 mm eingezogen ist, auf dem Boden der Flasche. In der anderen Bohrung sitzt ein zuerst im rechten Winkel und dann in derselben Ebene zurückgebogenes Rohr von der Form eines ⊂. Hieran ist mit Hilfe eines Gummistopfens ein kurzes Kugelrohr von ungefähr 12 mm Durchmesser befestigt, das in einem längeren Rohr endigt, dessen Durchmesser etwas über 4 mm beträgt. Die Kugel dieses Rohres (Niederschlagsrohr) ist mit sauberer absorbierender Baumwolle gefüllt, die über Schwefelsäure aufbewahrt wurde, um gleichförmige Trockenheit zu sichern. Anstatt des Kugelrohres kann auf den Gummistopfen des Ausfluſsrohres auch ein kurzes Glasrohr von 12 mm Durchmesser gesetzt werden, in das die Baumwolle gebracht wird und an welches durch einen anderen Gummistopfen das Niederschlagsrohr befestigt wird.

Die Einfachheit und Kompaktheit dieses Apparates erlaubt eine Anzahl von Bestimmungen gleichzeitig nebeneinander auszuführen. Es ist jedoch wichtig, daſs die Kolben von derselben Gröſse sind, und es ist auch ratsam, den übrigen Teil des Apparates möglichst in bestimmter Gröſse zu halten.

Reagenzien. Wir haben Zink und Chlorwasserstoffsäure der Anwendung von Zink und Schwefelsäure vorgezogen, da die Reaktion regelmäſsiger und ohne Zusatz eines Katalysators verläuft. Auch wird die Gefahr der Bildung von Schwefelwasserstoff verringert. Das Zink, welches als „Bertha-Spelter“ bekannt ist, stammt von der New Jersey Zinc Company of New York und erwies sich bei eingehenden Proben als frei von Arsen. Es enthält nicht über 0.019 % Blei und nicht mehr als 0.013 % Eisen. Die Chlorwasserstoffsäure wurde von Baker and Adamson Company in Easton, Pennsylvania, bezogen und enthielt nach sorgfältigen Analysen nicht über 0.02 mg Arsentrioxyd im Liter. Die verwendete Verdünnung (1 Teil Säure auf 6 Teile Wasser) entspricht einer Normalität von ungefähr 1.5. Die bei den Analysen verwendete Menge verdünnter Säure würde nicht über 0.00004 mg Arsentrioxyd enthalten, was auſserhalb der praktischen Grenzen der Empfindlichkeit der Methode liegt.[1] Es konnte keine Spur von Schwefel, Phosphor, Antimon oder

[1] Wir sind der Baker und Adamson Company auch für die Herstellung einer Chlorwasserstoffsäure verpflichtet, die noch weniger Arsen enthielt; die Anwendung dieser Säure wird später bei der Besprechung der absoluten Empfindlichkeit der Methode erläutert werden.

Arsen aus diesen Reagenzien erhalten werden, wenn man mit ihnen lang fortgesetzte blinde Versuche anstellte.

Verfahren. 3 g sorgfältig und gleichförmig granuliertes Zink wurden in den Kolben gebracht und ein Streifen des empfindlichen Papiers in das Niederschlagsrohr, bis zu einer bestimmten Lage hineingeschoben, so dafs sich das Papier ganz im Rohr befand. Hierauf wurden 15 ccm verdünnte Säure durch das Trichterrohr hinzugegeben und die Wasserstoffentwickelung wenigstens 10 Minuten lang fortgesetzt. Nach dieser Zeit ist die Gasentwickelung so regelmäfsig wie möglich geworden, und die Atmosphäre im Niederschlagsrohr hat einen ziemlich bestimmten Grad der Sättigung mit Wasserdämpfen erreicht. Von diesen beiden Bedingungen hängt hauptsächlich die Gleichförmigkeit der Farbbanden, die aus gleichen Arsenmengen entstehen, ab. Während dieser Zeit wird auch in der Mehrzahl der Fälle die Abwesenheit von Arsen in den Reagenzien und im Apparat festgestellt, dadurch, dafs auf dem empfindlichen Papier keine Färbung eintrat. Die Blindversuche können aber so lange fortgesetzt werden, wie es die Umstände erfordern.

Die zu prüfende Lösung wird dann entweder ganz oder in aliquoten Teilen, die gewogen oder gemessen werden können, eingeführt. Im ersteren Falle benutzen wir ein mit Seitenansatz versehenes Reagensrohr von ungefähr 30 ccm Inhalt und wägen bis auf die zweite Dezimale. Wenn nicht die Arsenmenge aufserordentlich klein ist, ist es nicht erforderlich, die gesamte Lösung hinzuzufügen. In diesem Falle darf jedoch das Volumen offenbar nicht über 15 ccm betragen, wegen des Inhaltes des Kolbens.

Nach Einführung der Lösung erscheint die Farbe auf dem Papier in wenigen Minuten und die Abscheidung erreicht ihr Maximum nach etwa 30 Minuten. Das so erhaltene farbige Band wird dann mit einer Reihe von Normalbanden verglichen. Aus der so bestimmten Arsenmenge und der Flüssigkeitsmenge, aus der die Färbung erhalten war, ist dann die Berechnung des Arsens in der ganzen Lösung leicht möglich.

Normalfarbbanden. Eine Normallösung wird hergestellt durch Auflösung von 1 g umsublimiertem Arsentrioxyd in einer kleinen Menge arsenfreiem Natriumhydroxyd, Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure und Verdünnen auf 1 l mit frisch ausgekochtem Wasser. Von dieser Lösung (I) werden 10 ccm mit frisch ausgekochtem Wasser auf 1 l verdünnt und geben so die Lösung II, welche 0.01 mg Arsentrioxyd oder 10 Mikromilligramm (mmg) im

Kubikzentimeter enthält. Bei der Prüfung der Empfindlichkeit der Methode haben wir auch Lösungen hergestellt, die nur 1 mmg (III) und 0.1 mmg (IV) im Kubikzentimeter enthielten.

Mit bestimmten Mengen der Lösung II, die aus einer Bürette abgemessen waren, wurde eine Reihe von Farbbanden nach dem oben angegebenen Verfahren hergestellt, wobei für jede Probe eine neue Beschickung mit Zink und Säure erfolgte. Die Tafel III, Fig. 1 zeigt in Farben die wirkliche Gröfse des Satzes der von uns hergestellten Banden, welche den folgenden Arsenmengen in Mikromilligrammen entsprechen: 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 70. Die Farbe des niedrigsten Wertes ist zitronengelb; sie tönt sich von diesem über orangegelb bis rotbraun bei den höheren Werten ab.

Aufbewahrung und Entwickelung der Farbbanden. Das schnelle Verbleichen der Flecken ist ein ernsthaftes Hindernis für die Anwendung der Gutzeitschen Reaktion für quantitative Zwecke gewesen, und es wurde sehr bald offenbar, dafs Mittel zur Erhaltung der Farbbanden gefunden werden mufsten, bevor das Verfahren als wirklich praktisch anwendbar betrachtet werden konnte. Es war klar, dafs die Hauptfaktoren bei der Änderung der Farbe, Licht und Feuchtigkeit waren, und zwar war die letztere bei weitem am wichtigsten. Über den Mechanismus der Reaktionen bei der Bildung der Farbe und bei ihrer Zersetzung mit Wasser gaben die älteren Untersuchungen über diese Reaktionen keine hinreichende Auskunft.

Die alte Untersuchung von Rose[1] über die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf überschüssiges Mercurichlorid in Lösung zeigte, dafs sich ein gelbbrauner Niederschlag von der empirischen Formel $AsHg_3Cl_3$ bildet. Dieser sollte nach der Auffassung von Rose aus Mercurochlorid und einer Verbindung von Quecksilber und Arsen bestehen, der die Formel As_2Hg_5 zugeschrieben werden kann.

Mayençon und Bergeret[2] betrachten die Verbindung als Gemisch von Arsen und Mercurochlorid.

Franceschi[3] leitete — offenbar ohne Kenntnis von Roses Arbeit — Arsenwasserstoff durch eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid. Die Flüssigkeit wurde zuerst hellgelb, dann rot und es fiel eine Substanz aus, die zuerst gelb war, mit zunehmender Menge des Gases aber dunkelrot „von der Farbe des spanischen

---

[1] *Pogg. Ann.* 51 (1840), 423.

[2] *Compt. rend.* 79 (1874), 118.

[3] *L'Orosi* 13 (1890), 289.

Tabaks" wurde. Für diese Verbindung nimmt FRANCESCHI nach Analyse und Eigenschaften die Formel $AsHHg_2Cl_2$ an, welche er schreibt $As\begin{cases}H\\HgCl\\HgCl\end{cases}$.

LOHMANN,[1] der die Resultate von FRANCESCHI nicht erwähnt, findet, dafs die Reaktion in ähnlicher Weise verläuft. Das rote Produkt zersetzte sich jedoch mit Wasser unter Schwarzfärbung und zwar mit solcher Geschwindigkeit, dafs eine Analyse nur mit den Zersetzungsprodukten vorgenommen werden konnte. Hieraus wurde die Formel $AsHg_3Cl_3$ abgeleitet. LOHMANN nimmt an, dafs die Reaktion immer nach der Gleichung

$$3\,HgCl_2 + AsH_3 = AsHg_3Cl_3 + 3\,HCl$$

verläuft, einerlei, ob die Fällung vollständig ist oder nicht, und dafs die Zersetzung des Produktes in Gegenwart von Quecksilberchlorid zu Arsen und Mercurochlorid führt, während in Abwesenheit von Mercurichlorid Quecksilber, arsenige Säure und Chlorwasserstoffsäure die Produkte sind.

PARTHEIL und AMORT[2] erwähnen die von FRANCESCHI angegebene Formel $AsHHg_2Cl_2$, nahmen aber offenbar an, dafs sie sich auf dem gelben Stoff bezieht (wenn dieser in der Tat existiert) und nicht auf den roten, was sich jedoch klar aus FRANCESCHIs Arbeit ergab. Unter dieser Annahme, und gestützt auf LOHMANNs Untersuchung halten sie die folgende Gleichung für den Ausdruck der Reaktion bei der Bildung des gelben Körpers:

$$2\,HgCl_2 + AsH_3 = AsHHg_2Cl_2 + 2\,HCl,$$

und für die roten Körper nehmen sie die folgende Gleichung an:

$$3\,HgCl_2 + AsH_3 = AsHg_3Cl_3 + 3\,HCl.$$

Diese Reaktionen wurden von FRANCESCHI und von LOHMANN angegeben, aber beide Autoren hatten mit dem roten Körper zu tun. PARTHEIL und AMORT nehmen weiterhin für diese Stoffe die folgende Struktur an: $As\begin{cases}H\\HgCl\\HgCl\end{cases}$ und $As\begin{cases}HgCl\\HgCl\\HgCl\end{cases}$.

Beim Einleiten eines Überschusses von Arsenwasserstoff in die

---

[1] *Pharm. Ztg.* **36** (1891), 748 u. 756.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31** (1898), 594.

ısung, in der der rote Körper suspendiert ist, erhielten PARTHEIL d AMORT einen schwarzen Niederschlag, dem sie die Formel As_2Hg_3 erteilen und diese wird gestützt durch die Reaktionen mit Alkyllid, die diese Autoren in der folgenden Mitteilung beschreiben.[1]

Die Untersuchung ist etwas vollständiger in einer späteren ·beit von PARTHEIL wiedergegeben.[2] Bei teilweiser Fällung einer ıecksilberchloridlösung durch Arsenwasserstoff wurde ein gelber off erhalten, dem nach einer einzigen Analyse einer offenbar .reinen Substanz die Formel AsH_2HgCl zugeschrieben wurde. Nach ɘsem Versuch und aus den Ergebnissen von FRANCESCHI und ›HMANN schliefst PARTHEIL, dafs den beiden oben angeführten ıbstanzen eine dritte mit der Struktur $As\begin{cases}H\\H\\HgCl\end{cases}$ beigefügt wern müsse.

Während der Augenschein offenbar zeigt, dafs der Wasserstoff s Arsenwasserstoffes durch die Mercuro-Chloridgruppe in gröfserem er kleinerem Umfange ersetzt wird, scheint die Formel der roten ıbstanz uns nicht endgültig bewiesen zu sein und die Zersetzungsaktionen sind entschieden noch zweifelhaft. Bisher ist nichts aufzeigt worden, um endgültig das Verhältnis der gelben Verbindung er der Verbindungen, wenn solche existieren, zu der roten zu klären. Mangel an Zeit verhinderte uns, jetzt diese Reaktion ıantitativ zu untersuchen, aber es ist zu hoffen, dafs die Unterchung später von einem von uns wieder aufgenommen wird. Nichtsstoweniger haben die folgenden qualitativen Reaktionen es möglich macht, die Farbbanden so zu behandeln, dafs sie beträchtliche ɜit aufbewahrt werden können, entweder in ihrer ursprünglichen ɔrm oder durch eine Art Entwickelung und Fixierung.

Die Entfernung des relativ grofsen Überschusses von Mercuri-.lorid aus dem Papier durch Behandeln mit absolutem Äther oder lkohol beseitigte die Schwierigkeit nicht, da die Farben schnell rblichen, selbst wenn sie im Dunkeln und über Schwefelsäure ıfbewahrt wurden. Wie bekannt, wird die Farbe durch Kochen it Wasser schnell gebleicht. Kaltes Wasser wirkt langsamer, so dafs :h die Farbe erst nach einem oder zwei Tagen verändert und ınn wird sie nicht gebleicht, sondern in ein mattes Grau ver-

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31 (1898), 596.

[2] *Archiv d. Pharm.* 237 (1899), 121.

wandelt. Bird[1] und ebenso Goode und Perkin[2] haben die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf die ursprüngliche Farbe beobachtet, die dadurch beträchtlich verändert wird. Goode und Perkin erwähnten auch die Einwirkung von Ammoniak auf die ursprüngliche Färbung, benutzten aber diese Wirkung nicht zur Herstellung von Normalfärbungen.

Durch den offenbaren Einfluſs auch von geringen Mengen Feuchtigkeit wurden wir dazu geführt, den Vorschlag Panzers[3] für die Normalspiegel bei dem Marshverfahren auch für die Aufbewahrung unserer Normalen anzunehmen. Ein trockenes, sauberes Glasrohr von 5 mm Durchmesser wird an einem Ende zugeschmolzen und am Boden mit einer geringen Menge Phosphorpentoxyd beschickt, das mit etwas trockener Baumwolle bedeckt ist. Der Streifen wird dann mit dem gefärbten Ende nach unten in das Glas hineingebracht, mit einem Tropfen Canadabalsam befestigt, worauf man das Rohr zuschmilzt. Die Sätze der so hergestellten Normalfärbungen können mehrere Monate benutzt werden, obwohl der Glanz der Farbe nach einigen Wochen verloren geht.

Die Farbbanden können durch Behandlung mit ziemlich konzentrierter Chlorwasserstoffsäure (etwa 6 fach normal, d. h. ein Teil Säure auf einen Teil Wasser) entwickelt werden. Dies geschieht in einem kleinen Reagensglas, bei einer Temperatur von nicht über 60° und nicht länger als 2 Minuten, weil sonst bei dieser Konzentration der Säure das Papier leicht zerstört wird. Der Streifen wird hierauf sorgfältig mit flieſsendem Wasser gewaschen und getrocknet. Die Farbe auf den feuchten Streifen ist bei den höheren Arsenwerten ein glänzendes Dunkelrot, während die kleineren Mengen ein tieferes Gelb zeigen als ursprünglich. Die Länge der Banden ist beträchtlich gröſser als vorher. Beim Trocknen werden die Farben matter. Auch diese Papierstreifen müssen, wie oben beschrieben, mit Phosphorpentoxyd eingeschmolzen werden; sie sind etwas haltbarer als der ursprüngliche Farbensatz. Die Tafel III, Fig. 2 stellt die Normalfärbungen dar, die durch Entwickeln der ursprünglichen Streifen mit Chlorwasserstoffsäure erhalten sind. (Taf. III, Fig. 2.)

Wird das ursprüngliche Farbband einige Minuten lang mit Normal-Ammoniumhydroxyd behandelt, so entsteht eine dichte kohlschwarze Färbung von etwas gröſserer Länge, als der ursprüngliche

[1] l. c.

[2] l. c.

[3] *Zentralbl.* 74 (I) (1903), 821.

Streifen zeigte. Diese Farbe ist weit haltbarer als die anderen, nichtsdestoweniger ist es erforderlich, die trockenen Streifen unter Anwendung von frischem gepulverten ungelöschten Kalk, an Stelle von Phosphorpentoxyd, in Glas einzuschmelzen. Die Tafel III, Fig. 3 zeigt den Normalsatz, der durch Entwickelung der ursprünglichen Farben mit Ammoniak erhalten wurde. (Tafel III, Fig. 3.)

Allgemeine Vorsichtsmafsregeln.

Für die Reduktion des Arsens sind keine anderen Vorsichtsmafsregeln erforderlich, als die, welche auch bei der sorgfältigen Ausführung der BERZELIUS-MARSHschen Methode mit kleinen Mengen angewendet werden müfsten. Die zu reduzierende Lösung darf keine störenden organischen Substanzen enthalten und auch keine Metalle, die die Bildung von Arsenwasserstoff vorzögen oder verhindern. Schwefel darf nicht in einer Form vorhanden sein, die zu Schwefelwasserstoff reduziert werden kann. Es ist wohl bekannt, dafs kleine Mengen Schwefelwasserstoff die GUTZEITsche Reaktionen stören, und es ist bei den meisten Analytikern Gebrauch, den Arsenwasserstoff über Papier oder Baumwolle mit Bleiacetat oder sogar durch eine Bleilösung zu schicken, bevor er auf das Mercurichlorid trifft. Da wir sorgfältig vor der Prüfung den Schwefel ausgeschlossen hatten, so hielten wir dies nicht für erforderlich, aufser in bestimmten Fällen, wo es bei einem hinreichend langen Niederschlagsrohr sehr einfach ist, einen mit normalem Bleiacetat getränkten und dann getrockneten Papierstreifen einzuführen. Phosphite und Hypophosphite werden gleichfalls vor Einführung der Lösung oxydiert werden, aber bei gewöhnlichen Arbeiten ist die Gefahr, die von kleinen Mengen Phosphorwasserstoff droht, welche aus zufällig vorhandenen reduzierbaren Phosphorverbindungen entstehen, nicht grofs. Antimon mufs natürlich abwesend sein, doch stören sehr kleine Mengen von Antimonwasserstoff die Erkennung des Arsens nicht, obwohl sie seine Bestimmung verhindern können. Freie Salpetersäure mufs vermieden werden. Arsenate erfordern eine besondere Behandlung, wie weiter unten besprochen werden mufs.

Besondere Vorsichtsmafsregeln.

Um vollkommene Gleichmäfsigkeit in der Länge und Farbe der Banden aus derselben Menge Lösung zu erreichen, müssen die folgenden Punkte beobachtet werden:

1. Die Reduktionskolben müssen von gleicher Gröfse, und die Niederschlagsröhren von gleicher lichter Weite sein.

2. Die Menge des Zinks mufs immer dieselbe sein, auch ist gleichmäfsige Körnung erforderlich.

3. Volumen und Konzentration der Säure mufs bestimmt sein.

4. Die absorbierende Baumwolle mufs vollkommen sauber und ziemlich trocken sein; sie wird deswegen am besten vor dem Gebrauch in einem Exsiccator aufgehoben. Die angewandte Menge sollte in jedem Fall ungefähr dieselbe sein, sie soll in das Kugelrohr immer gleichmäfsig dicht hineingeprefst werden.

5. Das empfindliche Papier mufs mit einem Gas in Reaktion treten, in dem die Feuchtigkeit möglichst konstant ist. Aus diesem Grunde darf man das Papier nicht feucht werden lassen, und das Gas kann nicht getrocknet werden. Im ersten Falle würde das Band kurz und unvollkommen schattiert sein, im letzteren wäre die Färbung über die ganze Länge des Streifens verteilt, oder es entginge sogar ein Teil des Arsenwasserstoffes der Einwirkung des Papiers. Dieses haben wir gezeigt, indem wir an den Apparat ein Hartglasrohr mit Capillare ansetzten, in der wir beim Erhitzen einen Arsenspiegel erhielten. Umgekehrt wurde unter sorgfältig regulierten Bedingungen keine Andeutung für Entweichen von Arsen gefunden, weder durch Anwendung eines heifsen Rohres, noch durch Einführung eines zweiten Streifens von empfindlichem Papier.

6. Nach 10 oder 12 Versuchen mit demselben Kolben wird die Atmosphäre des Niederschlagrohres zu feucht und dementsprechend sind die Banden zu kurz. Es ist dann erforderlich, die Baumwolle zu ersetzen. Um einen hinreichenden Sättigungsgrad beim nächsten Versuch zu haben, mufs die Wasserstoffentwickelung vor Zusatz der zu prüfenden Lösung längere Zeit dauern als gewöhnlich, z. B. eine Stunde lang. Diese vorläufige Sättigung kann auch zweckmäfsig dadurch erreicht werden, dafs man Zink und Säure über Nacht im Apparat läfst.

Durch Einhaltung dieser Vorsichtsmafsregeln haben wir ziemlich gleichmäfsige und regelmäfsige Farbbanden aus gleichen Mengen von Arsen erhalten, indem wir einen Apparat von bestimmter Gröfse, Reagenzien bestimmter Konzentration und sorgfältig imprägniertes Papier benutzten und das arsenhaltige Gas über das Papier mit möglichst sorgfältig geregelten Feuchtigkeitsgehalt leiteten. Ohne diese Vorsichtsmafsregeln die keine grofse Sorgfalt erfordern, gibt die Methode keine guten quantitativen Resultate.

Analytische Daten.

Das Verfahren wurde, soweit es die Bestimmung des Arsens in einer eigens für die Reduktion bereiteten Lösung betrifft, durch Analyse der folgenden Lösungen mit verschiedenem Arsengehalt geprüft, die mit Ausnahme von Nr. 5, 8, 7 und 9 dem Analytiker unbekannt waren. Bei Analyse 9 war das Arsen in Form von Arsensäure vorhanden. Bei Nr. 5, 8, 7 und 9 erfolgte der Vergleich mit einer Normalskala, die über drei Monate aufbewahrt war und die Angaben der Farbbänder wurden bestätigt durch die Normalen, welche durch Entwickelung der ursprünglichen Banden mit Ammoniak erhalten waren.

Tabelle 1.

Nr. der Analyse	Angew. As_2O_3 in mg	Gesamtgew. der verd. Lsg. in g	Gew. d. zur Analyse verwendet. verd. Lösung in g	Ablesung am Farbband in mg	Gef. As_2O_3 in mg	Gef. As_2O_3 Mittel in mg	Gef. As_2O_3 in %
6	0.05	21.21	5.75 6.05	0.009 0.012	0.033 0.043	0.038	76
8	0.10	24.13	5.74 7.16	0.024 0.027	0.100 0.091	0.096	96
2	0.25	24.95	3.5 2.7	0.037 0.025	0.26 0.23	0.25	100
1	0.50	26.11	1.0 1.3	0.018 0.025	0.47 0.50	0.49	98
7	1.00	25.02	0.39 0.76	0.014 0.028	0.90 0.92	0.91	91
9	1.00	23.76	0.35 0.48	0.013 0.022	0.88 1.09	0.99	99
3	1.50	23.88	0.47 0.47	0.027 0.027	1.37 1.37	1.37	92
4	2.00	25.51	0.66 0.51	0.055 0.035	2.15 1.75	1.95	98
5	2.50	27.04	0.19 0.34	0.015 0.028	2.13 2.24	2.19	88
						Mittlerer Prozentgehalt:	93

Wir glauben nicht, dafs das Verfahren unter gewöhnlichen Umständen genauer ist als auf 5—10 %.

Analytische Bemerkungen.

Empfindliches Papier. Wir haben gefunden, dafs das trockene und unter Lichtausschlufs aufbewahrte präparierte Papier seine Empfindlichkeit nicht nach mehreren Monaten merklich verliert. Beim langen Aufbewahren findet offenbar eine sehr geringe Reduktion der Mercurochlorids statt, da ein altes Papier nach Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und dem Waschen eine schwache Dunkelfärbung mit Ammoniak oder Aurichlorid gibt (wegen dieser Probe s. u.); obwohl diese Änderung das Resultat nicht sehr beeinflufst, ist es besser, kein Papier zu benutzen, welches sehr lange aufbewahrt worden ist.

Im Gegensatz zu Goode und Perkin[1] haben wir es nicht für vorteilhaft gefunden, Mercuribromid an Stelle des Chlorides zu benutzen. Weder die wässerige Lösung des ersteren, welche überdies zu verdünnt ist, noch die alkoholische Lösung, gibt ein Papier von gröfserer Empfindlichkeit, als das mit dem Chlorid bereitete. Die alkoholische Lösung des Chlorids, welche schneller verdampft, hinterläfst eine weniger ebene Oberfläche des Salzes auf dem Papier, als man bei der langsameren Verdampfung der wässerigen Lösung erhält.

Apparat. Bisweilen ist es notwendig, gröfsere Mengen arsenhaltiger Lösung zu prüfen, wobei man natürlich eine gröfsere Reduktionsflasche benutzen mufs. In diesem Falle sind geringe Abänderungen des Verfahrens erforderlich, und die absolute Empfindlichkeit der Methode kann etwas geringer sein.

Wir haben kein Anzeichen dafür gefunden, dafs aus den Gummistopfen des Apparates arsenhaltige Verunreinigungen gebildet werden, und wir haben deswegen die Einfachheit des Apparates nicht dadurch vermindert, dafs wir ihn ganz aus Glas herstellten. Die Stopfen wurden vor dem Gebrauch mit verdünntem Alkali gekocht und gewaschen.

Es scheint uns sicher zu sein, dafs auch die elektrolytische Reduktion der Lösung erforderlichenfalls zur Anwendung kommen kann, obwohl wir allerdings nach dieser Richtung keine Versuche ausgeführt haben.

Reagenzien. Aus der Empfindlichkeit des Verfahrens, wie weiterhin besprochen wird, ergibt sich, dafs das von uns benutzte Zink offenbar sehr wirksam war. In der Tat beträgt die vor-

[1] l. c.

handende Eisenmenge, von der nach den Untersuchungen von Shapman und Law[1], Parsons und Stewart[2] u. a. die mangelhafte Wirksamkeit der meisten Zinkproben abhängt, nur $^1/_7$ der Menge, welche in dem Zink von Chapman und Law vorhanden war, das sich noch für das Marshsche Verfahren als hinreichend wirksam erwies.

Wir haben in dieser Beziehung auch den Einfluſs der Gegenwart anderer Metalle auf die Wirksamkeit des Zinks geprüft. Daſs durch Zusatz von Platinchlorid oder Cuprisulfat Arsen zurückgehalten werden kann, ist wohl bekannt, und wurde auch von dem einen von uns[3] vor mehreren Jahren bestätigt. Wurde unser Zink mit blankem Platinblech unter Anwendung von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in Berührung gebracht, so konnte nach dem Marshschen Verfahren niemals ein Verlust von Arsen beobachtet werden. In ähnlicher Weise findet auch keine Verminderung der Feinheit unserer Methode statt, wenn Platinblech angewendet wird. Die Benutzung von Zinkmetall, das nach dem Verfahren von Lockemann[4] sorgfältig mit Kupfer bedeckt ist, macht keinen Unterschied in den Resultaten, und dieses gilt auch für Zusatz von Zinn- oder Bleisalzen zur Lösung, während der Reduktion.

Das Zink wird gekörnt, indem man das in einer Porzellankasserolle geschmolzene Metall aus einer Höhe von 6 Fuſs durch ein heiſses Porzellansieb in kaltes Wasser von 2 Fuſs Tiefe gieſst.

Die Bestimmung des Arsens in der Chlorwasserstoffsäure wurde mit Proben von 100 ccm auf zwei verschiedenen Wegen ausgeführt. Die Säure wurde bis zu ihrem halben Volumen abdestilliert, wodurch, wie wir in der einer anderen Mitteilung[5] gezeigt haben, alles Arsen ausgetrieben wird. Das Destillat wurde in 35 ccm Salpetersäure aufgefangen und mit einer geringen Menge Schwefelsäure eingedampft. Andererseits wurde die Säure langsam in heiſse Salpetersäure eingetropft und das Gemisch verdampft. Die verschiedenen nach diesen beiden Verfahren erhaltenen Rückstände aus je 100 ccm Säure gaben ganz übereinstimmende Resultate, sowohl nach den Ablesungen an den Marshschen Spiegeln, wie an den Gutzeitschen Farbbanden. Das Mittel aller Bestimmungen betrug 0.002 mg für

---

[1] *Analyst* **31** (1906), 3.
[2] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **24** (1902), 1005.
[3] *Proc. Amer. Acad.* **26** (1891), 24; *Amer. Chem. Journ.* **13** (1891), 431.
[4] *Zeitschr. angew. Chem.* **18** (1905), 416.
[5] *Proc. Amer. Acad.* **43** (1907) 327; *Journ. Soc. Chem. Ind.* **26** (1907); *Z. anorg Chem.* **56** (1907), 153.

100 ccm oder 0.02 mg im Liter. Diese Säure wurde in Ballons verschickt und wir haben keine Zunahme des Arsengehaltes derselben beim Stehen bemerkt, wie aus der Wirkung auf das Glas entstehen könnte, wenn das letztere Arsen enthielte. Es ist jedoch besser, diese Säure sowohl im verdünnten wie im konzentrierten Zustande in Paraffinflaschen zu versenden oder wenigstens aufzubewahren.

Wir haben bemerkt, dafs die Salpetersäure aus dem Ballon, welche keine Reaktion auf Arsen gab, beim langen Stehen Spuren davon aus den Vorratsflaschen aufnahm. Deswegen haben wir auch die Salpetersäure in Paraffinflaschen aufbewahrt. Es wird eine geringe, aber unwesentliche Menge von Paraffin aufgenommen. 50 ccm dieser Säure gaben beim Verdampfen mit geringen Mengen Schwefelsäuren Rückstände, in denen keine Spur Arsen nachzuweisen war. Es mufs berücksichtigt werden, dafs der Rückstand der Salpetersäure das Arsen in Form von Arsensäure enthielt, und dafs das Verfahren dementsprechend in der unten beschriebenen Weise abgeändert werden mufs.

Die zweite Probe von Chlorwasserstoffsäure, welche in der Fufsnote oben erwähnt ist, war in Paraffin versandt worden und ebenso wurde auch die verdünnte Säure aufgehoben. Zwei Proben von 100 ccm von diesen Säuren wurde in Salpetersäure getropft und mit Schwefelsäure verdampft. Die Rückstände wurden mit arsenfreier schwefeliger Säure reduziert und gaben dabei Farbbänder, die 0.3 und 0.5 mmg Arsentrioxyd entsprachen. Dies ist 0.004 mg Arsentrioxyd im Liter äquivalent.

Arbeitsweise. Am Ende eines Versuches wird oft im Inneren des Niederschlagsrohres, wo das Farbband mit dem Glas in Berührung steht, ein geringes ringförmiges Sublimat beobachtet. Bei sehr kleinen Arsenmengen ist dies Sublimat weifs, im allgemeinen jedoch ist es etwas gefärbt. Es ist wahrscheinlich zurückzuführen auf eine Überführung des Quecksilberchlorids entweder durch Verflüchtigung oder durch Kapillarität und eine geringe Farbreaktion kann an dem Niederschlag stattfinden. Die Menge ist ohne Einflufs auf das Ergebnis, das Rohr mufs jedoch vor der abermaligen Benutzung mit trockener Baumwolle gesäubert werden.

Die Temperatur während der Reduktion darf nicht zu sehr steigen, da das Feuchtigkeitsgleichgewicht im Niederschlagsrohr gestört wird, wenn überschüssige Feuchtigkeit in dasselbe eintritt. Aus diesem Grunde ist das Verfahren von Bird,[1] das darin besteht,

[1] l. c.

dafs man die zu reduzierende Flüssigkeit auf den Siedepunkt erhitzt, für unser Verfahren nicht anwendbar.

Wir haben es nicht für vorteihaft gefunden, sehr grofse Zinkmengen anzuwenden, wie vielfach besonders bei dem Marshschen Verfahren empfohlen wird. Auch halten wir es nicht für erforderlich, dafs das Zink vollständig gelöst wird.

Normalbanden. Wir haben lange bemerkt, dafs Lösungen, die 0.01 mg im Kubikzentimeter enthalten beim Stehen eine Änderung erleiden, mit dem Resultat, dafs ein gegebenes Volumen nicht mehr dieselbe Tiefe der Färbung liefert oder beim Marshschen Verfahren nicht mehr dieselbe Intensität des Spiegels gibt, wie gleich nach der Bereitung. Bei verdünnteren Lösungen verläuft die Änderung sehr schnell und die Lösung IV, welche 0.1 mmg im Kubikzentimeter enthielt, kann nach 1 oder 2 Tagen nicht mehr als Normale betrachtet werden. Die Anwendung von ausgekochtem Wasser zum Verdünnen verzögert die Änderung sehr, was zu der Vermutung führt, dafs es sich hierbei um eine Oxydationsreaktion handelt, wobei Arsensäure gebildet wird, die wie weiterhin gezeigt wird, nicht dieselbe Farbentiefe in einer gegebenen Zeit liefert, die einer entsprechenden Menge arsenigen Säure zukommt. Trotzdem vermehrt die Behandlung einer alten Lösung mit schwefeliger Säure nicht die aus einer bestimmten Menge derselben entstehende Arsenmenge, soweit wir bestimmen konnten. Lösung IV (0.1 mmg) mufs vor dem Gebrauch frisch hergestellt werden; Lösung II (10 mmg) behält ihre Wirsamkeit einige Wochen und Lösung I (1 mg) darf nicht benutzt werden, wenn sie sehr lange Zeit gestanden hat.

Der Niederschlag der Farbe befindet sich natürlich auf beiden Seiten des Papiers. Wenn der Streifen die Röhre genau in zwei Teile teilt und der Wasserstoffstrom in beiden Hälften derselbe ist, so müfste die Farbe auf beiden Seiten des Streifens gleich sein. Oft geschieht es jedoch, dafs eine geringe Differenz vorhanden ist und infolgedessen kann das Farbband auf der einen Seite gröfser erscheinen als die Normale und auf der anderen Seite kleiner. Der Normalsatz ist gleichfalls eine Reihe von mittleren, obwohl nicht stark variierenden Farbdichten und bei der Betrachtung von der einen oder der anderen Seite mag er nicht regelmäfsig abgestuft erscheinen. Der Normalsatz sollte in solcher Weise aufgestellt werden, dafs beide Seiten des Streifens geprüft werden können, und die mittlere Dichte des zu prüfenden Streifens sollte mit der mittleren Dichte der Normalen verglichen werden. Die Beurteilung

wird sehr unterstützt durch Behandlung des Bandes oder seines Duplikates mit Chlorwasserstoffsäure oder Ammoniumhydroxyd (besonders mit dem letzteren) und Vergleichen der Resultate mit den entsprechenden Normalstreifen.

Behandlung der Banden. Was auch immer die Formel der roten Verbindung sein mag, es ist wahrscheinlich, dafs die Reaktion nur in Gegenwart eines Überschusses von Salzsäure vollständig verläuft. Wie bereits früher erwähnt, bleicht die Farbe bei der Behandlung mit Wasser vollständig ab. Kaltes Wasser verursacht ein allmähliches Bleichen, hierauf folgt aber eine sekundäre Reaktion, bei der sich eine graue Substanz bildet. Diese Wirkungsweise des Wassers wurde weiter untersucht durch Behandlung mit Natriumacetat. Eine Reihe von Normalbanden wurde zwei Stunden lang in eine kalte, halbnormale Lösung von Natriumacetat eingetaucht. Die rote Farbe machte einer gleichförmig abgestuften hellgelben Färbung mit einem Stich ins Orange Platz. Der Satz wurde dann nach dem Pressen zwischen Filtrierpapier noch feucht eingeschmolzen. In 24 Stunden hatte sich die Gelbfärbung in mattes Weifs verwandelt und nur bei den höheren Werten zeigte sich Färbung. Am nächsten Tage fand Änderung in ein schwaches Grau statt, das bei weiterem Stehen dunkler wurde.

Die Schwarzfärbung mit Ammoniumhydroxyd legt die Gegenwart von Mercurochlorid nahe, aber es ist nicht klar, ob eine Zersetzung in Mercurochlorid vor der Bildung der Schwarzfärbung stattfindet. Wird das rote Band mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, gewaschen und dann in Ammoniumhydroxyd gebracht, so ist die Farbe kein intensives Schwarz, sondern eher grau im Ton.

Eine andere Reaktion von Interesse findet mit Goldchlorid statt.

Wird das Band nach Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in ein kleines Reagensglas mit wenigen Tropfen einer $^1/_{100}$-norm. Goldchloridlösung gebracht, so tritt nach 5—10 Minuten eine schöne Purpurfärbung auf. Die Reaktion ist charakteristisch für gröfsere Mengen Arsen.

Die Reaktionen der Bildung, Entwickelung und Zersetzung der Farbbanden können mannigfaltig gedeutet werden; doch ist, wie wir bereits gesagt haben, eine quantitative Untersuchung erforderlich, bevor man nicht nur über die Formel des roten Körpers und den Mechanismus seiner Bildung und Zersetzung, sondern auch über die Existenz einer gelben Zwischenverbindung und ihre Formel eine Meinung äufsern kann.

BIRD [1] hat BETTENDORFS Reaktion auf die Flecke angewandt und zwar im wesentlichen in der folgenden Weise:

Die Papierschicht mit der Färbung wird mit 1 oder 2 ccm warmer konzentrierter Chlorwasserstoffsäure ausgezogen, der Auszug mit wenigen Tropfen Brom und Chlorwasserstoffsäure oxydiert und in einem kleinen Reagensglas mit dem gleichen Volumen einer 30 % igen Stannochloridlösung behandelt. Beim Erwärmen erscheint die rötlich braune Farbe.

Störungen durch die Wasserstoffverbindungen von Schwefel, Phosphor und Antimon.

In den Angaben verschiedener Autoren über die von diesen Gasen auf Quecksilberchloridpapier hervorgerufenen Flecke herrscht beträchtliche Verwirrung und selbst gegen BIRDS sorgfältigere Untersuchung ist einzuwenden, dafs die Beschreibungen nicht mit bezug auf bekannte Hydridmengen gegeben sind. Um zu bestimmen, inwieweit diese Stoffe unser Verfahren beeinflussen, haben wir zuerst durch Versuche festgestellt, wieviel von den einzelnen Hydriden auf dem Quecksilberchloridpapier unter denselben Bedingungen — besonders in derselben Zeit — ein vergleichbares Band gibt. Wir untersuchten dann den Einflufs einer bestimmten Behandlung auf jedes Farbband, und verglichen später den Einflufs jedes Reagenzes auf die vier annähernd äquivalenten Banden.

Schwefelwasserstoff. In eine frisch bereitete Lösung von schwefliger Säure, die keine Reaktion auf Arsen gab, wurde die Schwefelmenge durch Titration mit Jod bestimmt. Es wurde eine Lösung von 1 mg Schwefel im Kubikzentimeter hergestellt und aus dieser wieder eine zweite Lösung mit 0.01 mg im Kubikzentimeter. Von diesen Lösungen wurden je 10, 30, 50 und 70 mmg Schwefel in verschiedene Reduktionskolben gebracht, und die Reaktion 30 Minuten fortgesetzt. Man erhielt blafsgelbe Banden, die etwas dunkler waren als die von Phosphorwasserstoff. Die Länge entsprach denen von 2, 25, 30 und 40 mmg Arsentrioxyd. Nunmehr wurden frische Papierstreifen genommen und jeder Versuch 30 Minuten weiter fortgesetzt. Es wurde keine weitere Färbung erhalten bei dem ersten Versuch; bei den anderen waren die Werte angenähert 1, 5 und 10 mmg. Dies zeigt, dafs unter denselben Bedingungen und in der gleichen Zeit das Band von 50 mmg Schwefel ungefähr die-

[1] l. c.

selbe Länge hat wie das von 30 mmg Arsentrioxyd, und weiter, dafs die Reduktion der schwefeligen Säure nicht wie die der arsenigen Säure in 30 Minuten beendigt ist, sondern längere Zeit erfordert.

Die Farbe des Schwefelbandes wird durch Chlorwasserstoffsäure (6 fach normal) etwas aufgehellt, aber nicht wesentlich verändert, auch wird die Länge nicht vergröfsert. Goldchlorid brachte ein schmutziges Lichtbraun hervor. Ammoniak gab auf dem ursprünglichen Band gleichfalls eine lichtbraune Farbe.

Phosphorwasserstoff. Eine Probe von Natriumhypophosphit, die sich bei der Prüfung als arsenfrei erwies, erhielt nach der Analyse 28.94 % oxydierbaren Phosphor (Theorie 29.23). Hiervon wurde eine Lösung hergestellt, die 1 mg Phosphor im Kubikzentimeter enthielt und daraus wurden zwei weitere Lösungen bereitet, die 0.1 und 0.01 mg im Kubikzentimeter enthielten. Von der letzten Lösung wurden 10, 30, 50 und 70 mmg Phosphor 30 Minuten in besonderen Kolben reduziert. Bei der Probe mit 10 mmg entstand keine Färbung, bei 30 mmg eine schwache Andeutung und bei 50 und 70 mmg traten Banden auf, die in der Länge nur 2 und 10 mmg Arsentrioxyd entsprachen. Nach Fortsetzung der Reaktion während weiterer 30 Minuten mit frischen Papierstreifen zeigte sich wieder keine Färbung auf den ersten, eine schwache Andeutung beim zweiten, und etwa 1 und 10 mmg beim dritten und vierten. Es war klar, dafs die Reduktion sehr langsam stattfand. Demnächst wurden angewendet 100, 300 und 500 mmg. Nach 30 Minuten entsprach die Länge des ersten Bandes ungefähr 2 mmg As_2O_3, die des zweiten 30, die des dritten 50 mmg, woraus sich ergab, dafs nicht über $^1/_{10}$ des Phosphors sich in der angegebenen Zeit reduziert hatte. Beim Öffnen der Kolben war der Geruch nach Phosphorwasserstoff stark.

Um aus dem Hypophosphit in der normalen Zeit ein Band zu erhalten, das dem aus 30 mmg Arsentrioxyd gleich ist, sind 200 oder 300 mmg Phosphor notwendig. Die Farbe der Banden war helles Gelb, etwa der Färbung mit Schwefelwasserstoff ähnelnd. Durch Chlorwasserstoffsäure werden die Färbungen hellcitronengelb, aber ohne Zunahme der Länge. Die gelbe Farbe wird am Licht allmählich braun. Goldchlorid wirkt nur sehr langsam, indem zuerst ein charakteristisches Braunrot entsteht, das sich in Purpur umwandelt. Ammoniak wirkt langsamer als auf die Arsenbanden und gibt ein weniger intensives Schwarz.

Antimonwasserstoff. Die Lösungen wurden hergestellt aus reinem Brechweinstein, der frei von Arsen war. Sie enthielten 1.0,

0.1 und 0.01 mg Antimontrioxyd in Kubikzentimeter. Volumina, die 10, 30, 50 und 70 mmg Oxyd entsprachen, wurden in verschiedene Flaschen gebracht und 30 Minuten reduziert. In keinem Falle trat irgendwelche Färbung auf. Chlorwasserstoffsäure bewirkte keine Entwickelung. Goldchlorid brachte langsam eine Purpurfärbung hervor, die schliefslich matter war, als die eines ähnlich behandelten Arsenbandes. Durch Ammoniak wurde das Band ganz schnell schwarz gefärbt und ein Vergleich mit den Arsenammoniaknormalen zeigte Mengen, die ungefähr 20—40 $^0/_0$ der Arsenwerte entsprachen. Bei weiterer, 30 Minuten langen Reduktion mit frischen Streifen erfolgte keine neue Abscheidung auf dem Papier, die mit Ammoniak entwickelt werden konnte. Bei der Fortsetzung der Versuche erwies es sich als notwendig, 100 mmg Antimontrioxyd hinzuzufügen bevor ein sichtbares Band erzeugt wurde, und 200 mmg bevor das Band die gleiche Länge einnahm wie das von 30 mmg Arsentrioxyd. Die zuerst sichtbare Farbe war ein schwaches Grau, welches mit zunehmenden Mengen dunkler wurde. Die Entwickelung mit Chlorwasserstoffsäure und Goldchlorid oder mit Ammoniak zeigte natürlich, dafs das Papier ursprünglich über eine viel gröfsere Länge angegriffen war, als sichtbar wurde.

Diese Resultate stimmen mit den von Franceschi[1] erhaltenen überein, der durch die Einwirkung von Antimonwasserstoff auf Mercurichlorid einen weifsen Körper erhielt, dem er die Formel $SbHHg_2Cl_2$, analog der von ihm der roten Arsenverbindung beigelegten Formel zuerteilte. Dowzard[2] war gleichfalls nicht imstande, aus 0.01—0.1 mg Brechweinstein einen Flecken auf Quecksilberpapier zu erhalten, während er mit 0.2 mg eine schwach schwärzlichbraune Färbung erzielte, ein Resultat, welches im wesentlichen durch unsere Versuche bestätigt wird.

Vergleich des Einflusses der Reagenzien. Aus den notwendigen Mengen jeder Substanz, wie sie die obigen Versuche ergeben, wurden ungefähr gleiche Farbbänder von Arsen, Antimon, Phosphor und Schwefelwasserstoff mit einer Reduktionsdauer von 30 Minuten hergestellt. Jeder Satz von 4 Streifen wurde dann mit den verschiedenen Reagenzien behandelt und der Einflufs verglichen.

Ursprüngliches Band. Das Arsenband erscheint in wenigen Minuten und ist fast vollständig, bevor die anderen sich zu bilden beginnen. Der Niederschlag ist charakteristisch und nicht zu ver-

[1] *L'Orosi* **13** (1890), 397.

[2] *Journ. Chem. Soc.* 79 (1901), 715.

kennen. Phosphor- und Schwefelband sind von gleichförmigem blassen Gelb und voneinander ziemlich schwierig zu unterscheiden. Das Antimonband ist schwachgrau.

Einflufs der Luft. Beim Stehen in ziemlich feuchter warmer Luft über Nacht war das Arsenband schwach gebleicht, die anderen unverändert. Bei längerer Dauer der Wirkung der Luft wurde das Phosphorband an der oberen Seite schwachbraun und das Schwefelband wurde am oberen Ende schwachdunkel. Erhitzen auf 105° hat keinen weiteren Einflufs auf die Banden.

Kaltes Wasser. Der ursprüngliche Satz wurde in kaltes Wasser gebracht. Nach 15 Minuten war das Antimonband vollkommen gebleicht, das Phosphorband wurde blasser, während die Arsen- und Schwefelbanden unverändert blieben. Nach 14 Tagen war das Arsen beträchtlich gebleicht aber noch orangerot, während der Phosphor sehr schwachgelb und der Schwefel unverändert blieb.

Heifses Wasser. Der Satz wurde eine Minute mit Wasser gekocht. Arsen- und Antimonband waren grauweifs geworden. Phosphor war zu schwachgelb entfärbt, während Schwefel unverändert blieb. Beim Stehen wurde das Schwefelband lichtbraun.

Chlorwasserstoffsäure. Der Satz wurde mit Chlorwasserstoffsäure (6fach normal) eine Minute lang auf 60° erwärmt und sorgfältig gewaschen. Das Arsenband verlängerte sich hierbei und nahm die gewöhnliche glänzende Rotfärbung an. Das Antimonband wurde schwachgrau. Phosphor wurde glänzend citronengelb und auch die Färbung des Schwefels wurde glänzender, aber nicht so auffällig. Beim Trocknen wurden die Farben matter und am oberen Ende des Schwefelbandes trat ein Streifen dunkelgrau auf.

Goldchlorid. Der getrocknete Satz Papierstreifen wurde nach der letzten Behandlung in Goldchlorid ($^1/_{100}$-norm.) 5 Minuten lang eingetaucht. Das Arsenband wurde sogleich glänzend purpurfarbig; das Antimon änderte sich langsamer. Das Phosphorband nahm langsam eine charakteristische Rotbraunfärbung an und wurde dann purpurn. Die Endfarbe dieser drei Bänder unterschied sich hauptsächlich in der Intensität. Das Schwefelband hatte nur eine schwachbraune Färbung.

Ammoniak. Der Satz wurde 5 Minuten in normales Ammoniumhydroxyd gebracht. Das Arsenband wurde sofort glänzend schwarz. Auch das Antimonband änderte sich schnell, verlängerte sich aber und wurde matter. Das Phosphorband wurde langsam schwarz und zeigte schliefslich nicht die Intensität der anderen

beiden. Das Schwefelband wurde nicht geschwärzt, sondern nahm eine schwache Braunfärbung an, die beim Trocknen etwas dunkler wurde.

Aus diesen Resultaten ergibt sich, dafs bei einem Farbband von reinem Material, welches innerhalb der 4 mm-Arsennormalen[1] liegt oder gröfseren Werten entspricht, die Differenzierung des Arsens von Antimon, Phosphor und Schwefel vollkommen einfach ist. Bei geringeren Mengen, oder besonders bei Spuren kann keine Verwechselung stattfinden mit Antimon, da dies keine Gelbfärbung des Papiers erzeugt. Bei Schwefel kann zwar das kleine ursprünglich vorhandene Band mit Arsen verwechselt werden, die Behandlung mit heifsem Wasser, Ammoniak und Goldchlorid erlaubt jedoch eine leichte Identifizierung. Mit Phosphor dagegen können leicht Zweifel auftreten, wenn das 2 mm[2]-Band sehr klein ist, da Menge und Länge der Farbe nicht denselben Vergleich wie bei den gröfseren Bändern erlauben. Wie wir jedoch gezeigt haben, gibt selbst 0,1 mg Phosphor während einer Reduktion von 30 Minuten nur eine sehr geringe Färbung, und da dies eine Menge ist, die bei der Herstellung der Lösung für die Analyse leicht oxydiert werden kann, so hat man von kleineren Mengen als 0.1 mg nur wenig Störungen zu fürchten. Solche Mengen können als ganz zufällig betrachtet werden.

Einflufs von Schwefel-, Phosphor- oder Antimonwasserstoff auf die Arsenbänder. Ganz anders dagegen ist es jedoch, wenn die Arsenlösung auch während Reduktion so viel von irgendeinem dieser Gase liefert, wie allein ein Band geben würde, das dem Arsenbande in Länge gleich ist. Dies ergibt sich aus den folgenden Versuchen.

Schwefelwasserstoff. Es wurden 30 mmg Arsentrioxyd und 50 mmg Schwefel in Form der betreffenden Lösungen zusammen in eine Reduktionsflasche gebracht und 30 Minuten reduziert. An Stelle des kurzen, gut definierten Arsenbandes wurde ein Band erzeugt, welches fast $^3/_4$ der Länge des Streifens einnahm und rötlichgelb gefärbt war. Chlorwasserstoffsäure verstärkte die Rotfärbung, aber das Aussehen war nicht entschieden charakteristisch für Arsen. Bei einem anderen ähnlichen Band verursachte Ammoniak schwarze

[1] „4 mm-Arsennormalen“ sind die auf Papier von 4 mm Breite hergestellten Normalen; später werden auch Papiere von 2 mm Breite benutzt. Anmerkung des Übersetzers.

[2] Wegen Anwendung der 2 mm-Banden siehe unten.

Flecken auf rotem Grund. Das Arsen hatte offenbar die Reduktion der schwefligen Säure beschleunigt und das entstehende Band war auf ein Gemisch der Arsen- und Schwefelverbindungen zurückzuführen, die sich über eine gröfsere Fläche ausbreiteten.

Phosphorwasserstoff. Lösungen von 30 mmg Arsentrioxyd und 200 mmg Phosphor wurden in den Kolben 30 Minuten reduziert. Das entstehende Band war länger als bei reinem Arsen, zeigte aber das charakteristische Aussehen des letzteren, nämlich gute Abschattierungen, nur war es etwas heller am oberen Ende. Chlorwasserstoff verwandelte die Farbe in das ausgesprochene Rot des Arsens und die Länge stimmte mit der Chlorwasserstoffnormale von 30 mmg überein. Goldchlorid wirkte langsamer als bei reinem Arsen und gab zuerst ein schwaches Braunrot und schliefslich ein etwas helleres Purpur als der reinen Arsenfärbung entspricht. Es fand offenbar nur geringe Zunahme in der Entwickelung von Phosphorwasserstoff in Gegenwart von Arsen statt und die Arsenverbindung trat in dem „gemischten" Band nicht merklich zurück.

Antimonwasserstoff. Lösungen mit 30 mmg Arsentrioxyd und 70 mmg Antimonoxyd wurden zusammen 30 Minuten reduziert. Das entstehende Band hatte blafsrote Färbung und war über zweimal so lang wie das Band von 30 mmg Arsenoxyd. Chlorwasserstoffsäure gab keine wesentlich verschiedene Färbung, die beim Trocknen zu einem ziemlich schmutzigen Braunrot verblafste. Die Entwickelung der beiden Wasserstoffverbindungen war offenbar viel schneller erfolgt als bei den einzelnen, und das gemischte Band war länger als den einzelnen Mengen entsprach.

Aus diesen Ergebnissen wird klar, dafs, wenn wir beim Arsen eine Menge Schwefelwasserstoff haben, die noch unter der liegt, welche erforderlich ist, ein Band von derselben Länge wie das Arsen zu geben, das letztere so geändert wird, dafs die quantitative Bestimmung unmöglich und der Nachweis zweifelhaft ist. Da jedoch unvermeidliche Mengen von Schwefelwasserstoff vollständig vom Bleiacetatpapier zurückgehalten werden können, so sollte man auch dann keine Schwierigkeit bei der Bestimmung des Arsens haben, wenn die Lösung nicht sorgfältig vor der Prüfung oxydiert ist. Selbst wenn die Lösung beträchtliche Mengen von reduzierbarem Schwefel enthält, würde das Bleiacetatpapier den Quecksilberchloridstreifen schützen.

Wir haben auch wenig Schaden vom Phosphorwasserstoff zu fürchten, da man eine nicht möglichst vollständig oxydierte Phosphor-

lösung nicht in das Reduktionsgefäfs bringen soll. Zufällige Mengen von Phosphorwasserstoff würden die quantitative Bestimmung des Arsens nicht beeinflussen. Wir haben es nicht für notwendig gehalten, aus diesem Grunde die Angabe von Dowzard,[1] dafs Phosphorwasserstoff durch Cuprochlorid in chlorwasserstoffsaurer Lösung zurückgehalten wird, nachzuprüfen; auch haben wir nicht nach irgendeinem anderen Reagens gesucht, das für diesen Zweck unter den Bedingungen unserer Methode geeignet wäre.

In Gegenwart von Antimonwasserstoff kann Arsen wohl qualitativ erkannt, aber nicht quantitativ bestimmt werden, wenn die Menge des Antimons so grofs ist, dafs sie — falls allein vorhanden — ein dem Arsen gleiches Ammoniakband hervorbringen würde. Aber wir würden auch nicht eine Lösung prüfen, ohne alles etwa darin vorhandene Antimon zu entfernen, und die hierfür vorhandene Methoden sind zufriedenstellend. Geringe Spuren von Antimon würden die Bestimmung nicht beeinflussen.

Ist das Arsen von zwei oder allen drei der fraglichen Stoffe begleitet, was wohl nur selten eintreten wird, so kann deren Einflufs auf die Arsenbestimmung aus dem Vorstehenden vorherbestimmt werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dafs geringe Arsenmengen nach unserem Verfahren ohne Gefahr einer Störung durch Schwefel, Phosphor und Arsen bestimmt werden können, vorausgesetzt, dafs die zu prüfende Lösung so sorgfältig wie möglich von diesen Substanzen befreit worden, und dafs aufserdem ein Streifen Bleipapier vor dem Reagenspapier angebracht worden ist.

Wegen des verhältnismäfsig seltenen Auftretens der Wasserstoffverbindungen von Selen und Tellur und der Unwahrscheinlichkeit, dafs sie in gewöhnlichen Fällen vorhanden sind, haben wir ihr Verhalten gegen Mercurichloridpapier nicht geprüft. Nach Analogie kann man folgern, dafs ihre Reaktionen in kleinen Mengen der des Schwefelwasserstoffs ähnlich sind. In dieser Beziehung bemerken wir, dafs Rosenheim[2] feststellt, dafs Selenwasserstoff auf die Gutzeitsche Probe keinen Einflufs ausübt, wenn er nicht in grofsen Mengen vorhanden ist, wobei dann Bleiacetatpapier benutzt wird.

Zum Vergleich sind die Ergebnisse der obigen Versuche in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

[1] l. c.

[2] *Chem. News* 83 (1901), 277.

Tabelle 2.

Reaktion der Farbbanden
im Bereich der Arsennormalen aus annähernd äquivalenten Mengen von Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff.

Element	Zur Redukt. angewandten Menge in mmg	Ursprüngl. Band	Einwirkung von Luft	Kaltes Wasser	Heißes Wasser	Chlorwasserstoffsäure	Goldchlorid	Ammoniak
As	30 (As_2O_3)	orangegelb bis rot	etwas verblaſst	beträchtl. gebleicht	grauweiſs	dunkelrot	hellpurpurn	dichtschwarz
Sb	200 (Sb_2O_3)	schwachgrau	unverändert	gebleicht	grauweiſs	grau	mattpurpurn	mattschwarz
P	200 P	blaſsgelb	blaſsbraun, wo dem Licht ausgesetzt	beträchtl. gebleicht	schwachgelb	hellcitronengelb	rotbraun bis purpurn	grauschwarz
S	50 (S)	mattgelb	unverändert	unverändert	unveränd. beim Stehen lichtbraun	hellergelb	schwachbraun	blaſsbraun

Das Verfahren bei Gegenwart von Arsenaten.

Es ist wohl bekannt, daſs die Reduktion einer Arsenatlösung zu Arsenwasserstoff langsamer verläuft, als die eines Arsenits. Diesem trägt man dadurch bei dem Marshschen Verfahren Rechnung, daſs man, wenn Arsensäure vorhanden ist, längere Zeit reduziert, etwa eine volle Stunde oder bei kleinen Mengen noch länger. Da die Abscheidung des Spiegels nur in einem verhältnismäſsig kleinen Raum erfolgt, so werden Gröſse und Aussehen nicht merklich innerhalb der Grenzen der Normalen verändert durch die langsamere Anhäufung der Arsenpartikeln. Bei der Gutzeitschen Probe liegt der Fall aus zwei Gründen anders. Die Bildung der Farbbanden erfolgt auf einer gröſseren Oberfläche und der Normalsatz ist auf Abscheidung der Färbung in kurzer Zeit basiert, welche ihrerseits wieder mit einer verhältnismäſsig schnellen Reduktion der arsenigen Säure zusammenhängt. Während dieser kurzen Zeit wird nicht nur, wenn Arsensäure vorhanden ist, einiges Arsen der Reduktion entgehen, sondern die langsamere Ansammlung der Partikeln

wird auch ein kürzeres Band ergeben. Deswegen wird bei einer als Arsenat gegebenen Arsenmenge die Ablesung an der Färbung nach 30 Minuten unweigerlich zu niedrig sein. Die folgende Reduktion kann in Teilen 60—90 Minuten lang mit erneuerten Streifen geprüft werden, obwohl die Farben der letzten Fraktionen nur durch die 2 mm-Streifen gezeigt werden können (siehe unten). Die Intensität der Farbe in 30 Minuten ist, wie wir wiederholt gezeigt haben, ziemlich bestimmt. Sie geht selten über 50% der Normalen hinaus und bleibt selten unter 40%. Die gebildeten Banden sind anscheinend etwas dichter. Dies bedingt, dafs das Band von einem Arsenat, obwohl kürzer, doch mehr Arsen enthält als das Band von derselben Länge aus einer äquivalenten Arsenitmenge, und dies wird durch die Tatsache bestätigt, dafs die folgenden Farbbestimmungen bei fortgesetzter Reduktion scheinbar die Gesamtmenge des Arsens auf nicht mehr als 80% erhöhen.

Es gibt zwei Wege, um angenähert den Wert eines aus Arsenat erhaltenen Farbbandes zu bestimmen. Wir können entweder eine Reihe von Normalen aus bekannten Mengen Arsen oder Arsensäure herstellen, mit denen man die Bänder von einem Arsenat vergleicht, oder wir können die Ablesungen an den gewöhnlichen Normalen mit 2 oder 2,5 multiplizieren. Eins von diesen beiden Verfahren wird Aufschlufs geben, und zwar das letztere in einfacher Weise, wenn es nur darauf ankommt, eine ungefähre Idee von der vorhandenen Arsenmenge zu erhalten; offenbar sind aber beide ungenau. Die Bestimmung kann jedoch innerhalb der gewöhnlichen Grenzen der Methode gemacht werden, wenn das Arsenat vor der Reduktion zu Arsenwasserstoff in Arsenit verwandelt wird.

Bevor wir zu dem schliefslich angenommenen Verfahren gelangten, untersuchten wir den Einflufs zunehmender Temperatur auf die Reduktion und auch die Wirkung verschiedener Katalysatoren. Eine Lösung von 10 mmg Arsentrioxyd in Form von Arsensäure wurde hergestellt durch Verdampfen von 10 ccm der Lösung I mit Salpetersäure und Verdünnen auf 1 l. Die Flaschen wurden während der Reduktion so in einem Luftbade erhitzt, dafs alle Teile oberhalb des Halses herausragten. Bei 60° zeigten die aus 3 ccm der Arsenatlösung nach 30 Minuten Reduktion erhaltenen Banden nur 43% der Normalen für 30 mmg Arsentrioxyd an. Parallelversuche mit 3 ccm der Arsenitlösung gaben Banden von normaler Länge. Ein anderer Versuch bei 90° ergab kein besseres Resultat. Die Banden von der Arsenatlösung betrugen nicht über 50% der normalen,

während die parallelen Reduktionen mit Arsenit kürzere Banden gaben als bei gewöhnlicher Temperatur wegen der gröfseren Menge der übergetriebenen Feuchtigkeit. Dafs eine Reduktion beim Siedepunkt die praktisch vollständige Umwandlung in Arsenwasserstoff bedingen würde, wie Bird annimmt, ist unwahrscheinlich, weil das Feuchtigkeitsgleichgewicht so gestört würde, dafs das Verfahren nicht mehr anwendbar wäre.

Indem wir uns dann zu der Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur zurückwandten, fanden wir, dafs in der gewöhnlichen Zeit kein gröfserer Effekt durch Zusatz von Stannochlorid oder Kaliumjodid erzielt werden konnte. Platin in Berührung mit dem Zink brachte sogar bei Anwendung konzentrierterer Säuren keinen Nutzen, und auch die Anwendung von mit Kupfer bedecktem Zink verursachte keine Besserung. Eine merkliche Zunahme, aber allerdings keine vollständige Reduktion wurde durch Titansesquisulfat bedingt. Es war klar, dafs die Anwendung eines Katalysators das Problem bei so kleinen Arsenmengen nicht löste, und wir waren deswegen gezwungen, das Arsenat vor der Prüfung in Arsenit zu verwandeln. Zu diesem Zweck erwies sich schweflige Säure als einfachste Substanz, da nur verhältnismäfsig wenig davon erforderlich ist, kein Überschufs des Reagenses in Lösung bleibt und dieser Stoff leicht frei von Arsen hergestellt werden kann.

Wir bereiteten die Lösung von schwefliger Säure aus reinem Kupfer und reiner Schwefelsäure; sie war bei 0° gesättigt. Sie gab bei der Prüfung gröfserer Mengen als bei der Analyse erforderlich sind, keine Reaktion auf Arsen. Die Prüfungen wurden nach dem Auskochen des Schwefeldioxyds aus der Probe ausgeführt.

Wir prüften die Wirksamkeit der schwefligen Säure in der folgenden Weise. 4 Proben von Arsensäurelösung mit 10, 20, 30 und 40 mmg Arsentrioxyd wurden in kleinen Glasschalen mit 6 ccm der Lösung von schwefliger Säure abgedampft, bis das Schwefeldioxyd scheinbar vertrieben war. Nach Eingiefsen des Rückstandes in die Reduktionsflaschen erschienen die Farbbänder schnell, wie bei den Arseniten, und in 30 Minuten waren alle Banden den entsprechenden Normalen in Länge und Farbintensität gleich. Weitere ähnlich ausgeführte Versuche bestätigten dieses Ergebnis. Zur Vorsicht wurde Bleiacetatpapier verwendet, auf dem sich in einigen Fällen ein geringer Niederschlag von Sulfid zeigte.[1]

[1] Wir haben gefunden, dafs Bleiacetatpapier empfindlicher gegen Schwefelwasserstoff ist, als Quecksilberchlorid.

In der Praxis kann man, wenn die Lösung ein Arsenat enthält, oder wenn die Substanz z. B. durch Salpetersäure oxydiert ist, zu der ganzen Lösung oder zu einem aliquoten Teil, den man für die Reduktion anwendet, Schwefeldioxyd hinzufügen. Bei Analyse 9 von Tabelle 1 schlugen wir den letzteren Weg ein, indem wir 10 ccm schwefelige Säure in zwei Teilen hinzufügten und zwar den zweiten nach teilweiser Verdampfung. Der Überschufs von Schwefeldioxyd wird dann ausgetrieben, doch darf die Verdampfung nicht zu weit gehen, da etwa vorhandene Chloride einen Verlust an Arsen bedingen können. Bei der Prüfung der Rückstände mufs Bleiacetatpapier verwendet werden.

Die absolute Empfindlichkeit der Methode.

Für die meisten praktischen Zwecke genügt der Normalsatz von 2—70 mmg. Arsenmengen zwischen 2.0 und 0.5 mmg können annähernd mit dem 4 mm-Streifen bestimmt werden. Bei der Untersuchung der Grenzen der Empfindlichkeit haben wir jedoch die Reaktion noch in kleinerem Umfange stattfinden lassen. Der gewöhnliche Streifen wird in zwei Teile zerschnitten und diese werden wieder in der Länge zerteilt, so dafs Streifen von 2 mm Breite und 35 mm Länge entstehen. Ein solcher Streifen wird in ein Rohr von etwas mehr als 2 mm Durchmesser hineingebracht, welches mit Hilfe eines Stückes Gummischlauch in dem gewöhnlichen Niederschlagsrohr befestigt ist. Mit Hilfe dieser kleinen Streifen kann man eine Reihe von Normalen von 10 mmg abwärts herstellen. Die gelbe Farbe erscheint bestimmt, obwohl natürlich schwach von 0.5 mmg an. Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, Ammoniak oder Chlorwasserstoffsäure und Goldchlorid ist die Reaktion viel schärfer, und von dieser Menge bis zu 10 mmg ist die Abstufung der 2 mm-Normalen gut ausgeprägt. Bei 0.3 mmg ist die Gelbfärbung aufserordentlich schwach, aber die Entwickelung mit den Reagenzien läfst sie erscheinen. Bei 0.2 mmg tritt keine Gelbfärbung mehr ein, aber mit Chlorwasserstoffsäure ist eine schwache, aber bestimmte Farbe zu erkennen, welche sich unter dem Vergröfserungsglas stärker erweist als die von 0.1 mmg hervorgebrachte Färbung. Auch die Entwickelung mit Ammoniak oder Aurichlorid gibt bestimmte Resultate. Bei 0.08 mmg ist unter dem Glas eine schwache Farbfranse nach Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure zu sehen, und die Anzeige ist noch schärfer mit Ammoniak oder Goldchlorid. Bei 0.05 mmg wurden keine Resultate erzielt. Diese Proben wurden an

zwei Lösungen ausgeführt, die zu verschiedener Zeit hergestellt waren.

Zwischen 0.05 und 0.08 mmg ist offenbar die Grenze, wo wir noch Arsen unter den Bedingungen unseres Verfahrens mit Quecksilberchlorid auffinden können. Man kann mit Sicherheit diese Grenze bei 0.08 mmg (0.00008 mg) Arsentrioxyd setzen, was 0.00006 mg metallischem Arsen oder einem $^1/_{17000}$ mg entspricht.

Bei den obigen Prüfungen an Mengen unter 10 mmg wurde Chlorwasserstoffsäure mit 0.004 mg Arsentrioxyd im Liter benutzt. Dieses sichert in 15 ccm der verdünnten Säure eine Arsenmenge, die weit unterhalb der oben angegebenen Grenze liegt, während blinde Versuche von mehr als einer Stunde Dauer negative Resultate gaben. Die Niederschläge von diesen geringen Mengen bildeten sich in 30 Minuten, und jede Reduktion wurde noch weitere 30 Minuten fortgesetzt.

Obwohl das Verfahren, wie sich aus der obigen Prüfung ergibt, sehr empfindlich ist, so sind wir doch weit davon entfernt anzunehmen, dafs 0.08 mmg Arsentrioxyd mit seiner Hilfe unter den wechselnden Bedingungen der analytischen Praxis mit Sicherheit erkannt werden können. Wir haben uns jedoch nicht so sehr mit der absoluten Empfindlichkeit beschäftigt, wie mit der Menge, welche als praktische Grenze betrachtet werden kann, deren Auffindung unter allen Umständen sicher ist, und welche, falls aus einem aliquoten Teil der Lösung erhalten, mit Sicherheit als Faktor bei der quantitativen Bestimmung des Arsens angewandt werden kann. Hierin besonders stimmen wir vollständig mit Chapman und Law[1] überein, die die Ansicht ausgesprochen haben, dafs bei dem Marshschen Verfahren 5 mmg als praktische Grenze zu nehmen sind, und dafs man die Bemühungen dahin richten sollte, diese Menge mit Sicherheit zu erkennen. Wir sind deswegen der Ansicht, dafs 1 mmg (0.001 mg) Arsentrioxyd als praktische Grenze unseres Verfahrens zu setzen ist, obwohl weniger als $^1/_{10}$ dieser Menge unter günstigen Bedingungen erkannt werden können. Die auf dem langen oder kurzen Streifen durch 1 mmg hervorgebrachte Farbe braucht nicht verwechselt zu werden mit der von Schwefelwasserstoff, Antimonwasserstoff oder Phosphorwasserstoff, wenn deren Gegenwart nicht zu vermeiden ist, während die geringeren Farbspuren, obwohl nicht leicht verwechselbar mit denen der beiden ersteren, doch im

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* 20 (1907), 67.

Aussehen der Farbe von letzterem ähnlich sind. Durch Versuch haben wir gefunden, dafs 0.1 mg Arsentrioxyd, welches in Form von Arsenat vorhanden ist, nach Reduktion mit schwefeliger Säure erkannt werden kann.

Frühere Bestimmungen der Empfindlichkeit der GUTZEITschen Probe sind, so viel wir wissen, nicht unter 0.1 mmg herabgegangen, mit Ausnahme der Untersuchung von DOWZARD,[1] der feststellte, dafs $^1/_{15000}$—$^1/_{20000}$ eines Milligramms nach der von ihm beschriebenen Abänderung erkannt werden kann. Diese Zahl ist praktisch dieselbe wie unsere.

Die Anwendung der Methode.

Das Verfahren legt natürlich einen Vergleich mit dem MARSHschen Verfahren in dessen jetzt üblicher Form nahe. In der Abänderung, welche von dem einen von uns (S.) im Jahre 1891 beschrieben wurde[2] und in welcher zum ersten Male ein Normalsatz von Spiegeln zur Verwendung kam, wurde die absolute Grenze der Empfindlichkeit bei 1 mmg Arsentrioxyd gesetzt. Die wichtigste Verbesserung des Verfahrens, die in den letzten Jahren erfolgte, ist die Kühlung der Kapillarröhre, welche GAUTIER,[3] THOMPSON,[4] LOCKEMANN[5] und andere beschrieben. Hierdurch wird die Zersplitterung des Arsenniederschlages vermieden und der Spiegel nimmt eine kompaktere und infolgedessen besser identifizierbare Form an. Trotz dieses Vorteiles sind wir bis jetzt nicht imstande gewesen, die absolute Empfindlichkeitsgrenze beim Marshverfahren zu erreichen, welche von THOMPSON bei 0.4 mmg Arsentrioxyd, von LOCKEMANN und andere bei 0.1 mmg Arsen gesetzt wird. Wir können nicht annehmen, dafs dieses Mifslingen der Unwirksamkeit des Zinks zuzuschreiben ist, sondern anderen bisher noch nicht aufgefundenen Gründen. SANGER und GIBSON[6] haben z. B. gezeigt, dafs die Natur der Antimonspiegel von der Art des benutzten Glasrohres abhängig ist, und sie vermuten, dafs gröfsere oder geringere Oxydation des Antiomonwasserstoffes durch zufällige Gegenwart von Luft stattfinden

---

[1] loc. prim. cit.
[2] l. c.
[3] *Bull. Soc. chim.* **27** (1902), 1030.
[4] *Chem. News* **88** (1903), 228 und **94** (1906), 156. 166.
[5] l. c.
[6] *Proc. Amer. Acad.* **42** (1907), 719; *Journ. Soc. Chem. Ind.* **26** (1907), 585; *Z. anorg. Chem.* **55**, (1907), 205.

kann, wenn das Glas einen Katalysator enthält. Ist dieses richtig, so ist es leicht, eine geringe Absorption des Arsens aus demselben Grunde zu vermuten, da die gebildeten Oxyde von der Base des Glases fixiert werden. Dieser Punkt wird bald in diesem Laboratorium untersucht werden.

Nicht nur hat sich, soweit unsere Versuche gehen, die Gutzeitsche Methode als empfindlicher erwiesen, als die von Marsh, sondern wir denken auch, dafs dies von anderen bestätigt werden wird. Bei gewissen Arbeiten, wo die Probe direkt geprüft oder von störenden Substanzen schnell befreit werden kann, mag die Gutzeitsche Methode in der von uns vorgeschlagenen Form der Marshschen vorzuziehen sein, besonders, wenn es sich um die schnelle Analyse einer grofsen Anzahl von Proben handelt. Bei toxikologischen oder forensischen Untersuchungen kann sie als wertvolle Unterstützung des Marshschen Verfahrens dienen, da die Ergebnisse beider Methoden vorgelegt werden können, und einander qualitativ oder quantitativ stützen. Obwohl das Farbband nicht, wie der Marshsche Spiegel in eine bestimmte und leicht erkennbare Arsenverbindung umwandelbar ist, kann es doch leicht von den Verbindungen unterschieden werden, die durch andere Substanzen mit Quecksilberchlorid hervorgebracht werden.

Wir haben nicht die Anwendung des Verfahrens auf die Analyse vieler Produkte untersucht, obwohl wir es mit Erfolg auf die Bestimmung des Arsens in Tapeten, im Urin und in gewissen Salzen angewandt haben. Seine Nützlichkeit hängt von der Anpassung an die Bedürfnisse des Analytikers ab, und es kann modifiziert werden, um diesen Bedingungen nachzukommen. Bei der Prüfung von Bier z. B., wo der Analytiker die Probe ohne vorherige Behandlung in das Reduktionsgefäfs hineinbringen mufs, können entsprechende Vorrichtungen zum Zurückhalten von Schwefelwasserstoff, zur Verhinderung des Schäumens usw. getroffen werden. Wir sind jedoch durchaus nicht sanguinisch über den Erfolg des Verfahrens, wenn nicht die zu prüfenden Lösungen vor der Reduktion eine angemessene Behandlung erfahren haben.

Während der Untersuchung der störenden Einflüsse von Schwefel, Phosphor und Antimon, wie oben beschrieben, bot sich die Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen dieser Substanzen nach diesem Verfahren, besonders von Antimon. Wir möchten auch bemerken, dafs das Prinzip, das zu prüfende Gas entlang der Oberfläche der reagierenden Substanz wirken zu lassen, auch in anderen Fällen

nützliche Anwendung finden kann, besonders bei der Bestimmung des Fluors, und wir sind jetzt bei der Ausarbeitung eines Verfahrens zur Bestimmung kleiner Mengen dieses Stoffes nach dem angegebenen Prinzip beschäftigt.

Zum Schlufs ist es uns ein Vergnügen, unsere Verpflichtung gegen den C. M. Warren Fund of Harvard University anzuerkennen für die materielle Beihilfe bei der Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten farbigen Figuren.

Cambridge, Mass., U. S. A., Harvard University, August 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. September 1907.[1]

[1] Die Drucklegung dieser Arbeit hat sich durch Schwierigkeiten, welche sich bei der Herstellung der farbigen Tafeln ergaben, leider verzögert.

Redaktion.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen.

LXIII.

Über Silicium-Aluminiumlegierungen.

Von

W. Fraenkel.

Mit 1 Figur im Text.

Die Legierungen des Siliciums und Aluminiums sind schon wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen, schon aus dem Grunde, weil man das krystallisierte Silicium durch Umkrystallisieren aus Aluminium darzustellen pflegt. Cl. Winkler[1] konstatiert, dafs geschmolzenes Aluminium eine grofse Menge Silicium zu lösen vermag, die es beim Abkühlen wieder ausscheidet. Er analysierte einen mit Silicium gesättigten Aluminiumregulus und fand, dafs „vielleicht zufällig“ die Analyse auf die Formel Al_2Si_3 führt. St. Claire-Deville[2] glaubte eine Verbindung Al_2Si gefunden zu haben; aber Vigouroux[3] gibt an, dafs beim Erhitzen eines Gemenges von Aluminium und Silicium auf die höchsten Temperaturen sich keine Verbindung bildet, in Gegenwart geringer Mengen gewisser anderer Metalle aber Silicide des Aluminiums und des betreffenden Metalles entstehen.[4] Obwohl die Winklerschen Angaben auch nach seiner eigenen Auffassung für das Vorhandensein einer Verbindung nicht beweisend sind, erschien es doch nötig, die Frage noch einmal einer systematischen Untersuchung zu unterziehen, was ich auf Anregung von Herrn Professor Tammann mittels der Methode der „thermischen Analyse“ auszuführen versuchte.

Das zur Herstellung der Schmelzen benutzte Aluminium enthielt der Analyse nach 98.74 % Al, aufserdem 0.25 % Fe, 0.42 % Si und 0.23 % Cu.

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* **91** (1864), 198.

[2] *Compt. rend.* **42** (1856), 49.

[3] *Ann. Chem. Phys.* VII, **12** (1897), 161.

[4] *Compt. rend.* **141** (1905), 951. Referat: *Chem. Centrbl.* **1906 I**, 321.

Das Silicium war von C. A. F. KAHLBAUM als „Silicium in grofsen Nadeln" bezogen. Die Analyse wurde nach verschiedenen Methoden durchgeführt: 1. Das Präparat wurde im Chlorstrom[1] destilliert, es verflüchtigten sich 98.76 %, 1.12 % blieb als SiO_2 zurück, an kälteren Stellen des Rohres zeigte sich ein Anflug von weniger flüchtigen Chloriden. 2. Beim Verbrennen mit CuO im Sauerstoffstrom wurde 0.09 % C und 0.42 % H gefunden. 3. Beim Behandeln mit HF und HNO_3 verflüchtigten sich 98.10 %, aufserdem wurde gefunden Al = 1.02 %, Fe ca. 0.3 % und Zn ca. 0.5 %. Aus diesen Daten kann man den Gehalt an nicht an Sauerstoff gebundenem Silicium berechnen. Von den nach 1. gefundenen 98.76 % sind die für Al, Fe, C, H und Zn gefundenen Werte abzuziehen, es bleibt 96.4 % Si; von den nach 3. gefundenen 98.10 % sind die Werte für SiO_2, H und C abzuziehen, wobei für Si 96.5 % bleibt. Die direkte Bestimmung des Si als SiO_2 durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumcarbonat und etwas Salpeter ergab nach Abzug des an Sauerstoff von vornherein gebundenen Si in bester Übereinstimmung 96.61 % Si, während zwei Analysen durch Lösen des Präparates in wässeriger Kalilauge und Abscheidung als SiO_2 im Mittel nur 94 % Si ergaben. Der sich hierbei entwickelnde Wasserstoff hatte einen deutlich sauren Geruch. Dieser Befund und die nicht ganz unbedeutende Menge Wasserstoff, die nachgewiesen wurde, scheinen mir dafür zu sprechen, dafs das Präparat eine kleine Menge einer Siliciumwasserstoffverbindung enthält. Zusammenfassend ist das Resultat der Analysen:

Si		96.61 %
Al		1.02 „
Fe	ca.	0.3 „
Zn	„	0.5 „
SiO_2		1.12 „
C		0.09 „
H		0.42 „

Die Resultate der thermischen Untersuchung sind in der Tabelle 1 zusammengestellt und in Fig. 1 graphisch veranschaulicht. Bei den Legierungen bis zu 60 % Si betrug die Beschickung

[1] Diese Methode wurde mir von Herrn Dr. E. WILKE-DÖRFURT vorgeschlagen, die Ausführung dieser Bestimmung sowie der Verbrennung im Sauerstoffstrom verdanke ich Herrn W. BENTHAUS. Beiden Herren spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Tabelle 1.

Prozente Si	Temp. der prim. Aussch.	Eutektische Temp.	Beschickung in g	Eutekt. Haltezeit in Sek.
0	652	—	—	—
1.25	650	575	12	15
5	622	575	12	90
10	—	578	12	250
20	684	576	12	250
40	956	577	12	205
60	1166	576	12	150
72.3	1280	578	6	90
88.3	1360	577	6	50
94	1381	574	6	20
98.6	1405	—	6	—
100	1412	—	—	—

12 g, später wurden wegen der Kostbarkeit des Siliciums und der hinreichenden Gröfse der thermischen Effekte nur 6 g genommen. Die eutektischen Haltezeiten sind also nur zwischen 0 und 60 % Si einerseits und 72 und 100 % Si andererseits vergleichbar.

Wie man sieht, ergab sich, dafs Aluminium und Silicium keine Verbindung mit einander bilden. Im flüssigen Zustande sind sie unbegrenzt mischbar, über die Mischbarkeit im festen Zustande ist folgendes zu sagen. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation wird auf der Seite des Aluminiums erst bei 100 % des angewandten Aluminiums Null, bei 1.25 % zugesetzten Siliciums war auf der Abkühlungskurve noch deutlich ein Haltepunkt bei der Temperatur des eutektischen Punktes zu beobachten. Da aber das Aluminium ca. 0.4 % Si enthält, so könnte diese geringe Menge als feste Lösung vorhanden sein, was aber nicht sicher entschieden werden konnte. Die Abkühlungskurve des angewandten Aluminiums zeigte bei einer Menge von 20 g keinen Haltepunkt bei der eutektischen Temperatur; aber mikroskopisch konnte der Befund nicht kontrolliert werden, da das weiche und sehr schlecht polierbare Metall keine guten Schliffbilder gibt. Sicher ist die Konzentration des gesättigten Mischkrystalles nicht gröfser als $^1/_2$ % Silicium. Ähnlich liegt der Fall bei den an Silicium sehr reichen Legierungen. Bei einer Konzentration von 98.6 % Si war auf der Abkühlungskurve bei 575° kein Haltepunkt deutlich zu bemerken. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation wird hier bei ca. 99 % Si gleich Null.

Berücksichtigt man aber, daſs das Silicium von KAHLBAUM ungefähr 1 % Aluminium enthält, und daſs die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 99 % des angewandten Siliciums Null wird, so könnte man die Konzentration des gesättigten Mischkrystalles zu

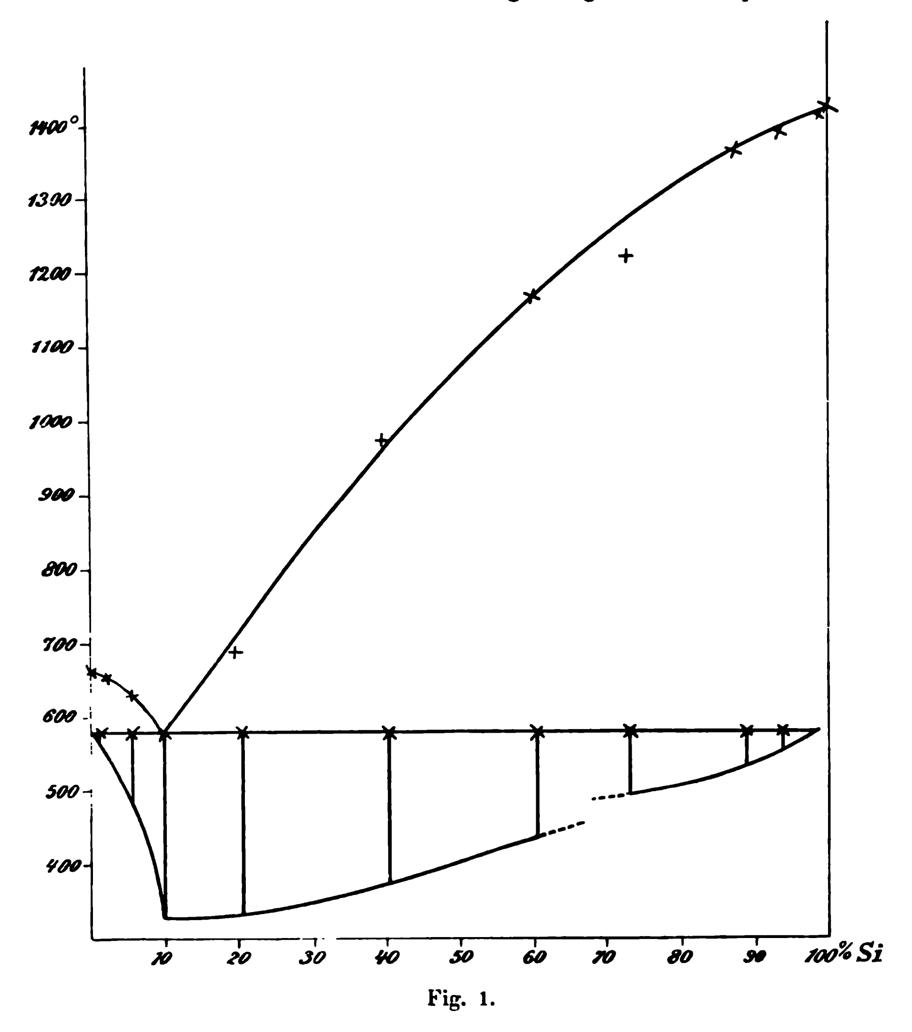


Fig. 1.

ca. 2 % Aluminium annehmen, doch ist es auch hier recht schwierig, diese Bestimmung durch eine mikroskopische Untersuchung zu bestätigen; denn kleine Mengen von Aluminium entziehen sich zwischen den groſsen Krystallen des Siliciums leicht der Beobachtung, deshalb muſs die Frage, ob in krystallisiertem Silicium sich kleine Mengen von Aluminium lösen, offen gelassen werden. Mit Sicher-

heit kann man nur behaupten, dafs die Menge des Aluminiums, die sich lösen könnte, nicht gröfser als 2 % ist.

Bei den siliciumreichen Schmelzen beobachtete ich, wenn ich das Schmelzrohr zerschlug, dafs auf dem Regulus eine blanke weifse Metallperle zu sitzen pflegte, während die übrige Oberfläche leicht oxydiert war. Auch Silicium allein zeigt dieses Verhalten, die Perle ist hier glänzend schwarz und erscheint oben oder seitlich herausgedrückt. Die Erscheinung ist der beim Erstarren von Wismut beobachteten auffallend ähnlich und sie dürfte ebenso wie dort sich daraus erklären, dafs auch Silicium unter Ausdehnung krystallisiert. Enthält die Schmelze noch Aluminium, so wird der am längsten flüssige Anteil, also das Eutektikum auf diese Weise aus dem Regulus nach oben herausgedrückt, und zwar als blanke Perle, da es bei einer Temperatur geschieht, wo die Oxydation nicht mehr so heftig verläuft, dafs der beim Schmelzen übergeleitete Stickstoffstrom sie zu verhindern vermag.

Mit diesen Beobachtungen scheinen auch die früheren Angaben gut übereinzustimmen, dafs amorphes Silicium, in dem wir bekanntlich eine überkaltete Schmelze zu sehen haben, ein höheres spezifisches Gewicht als krystallisiertes zeigt. Ich konnte trotz einer Reihe von Messungen diese Angaben vorläufig nicht bestätigen, da mir kein einwandfrei „amorphes" Präparat zur Verfügung stand. Aufser der Bestimmung der spezifischen Gewichte bei gewöhnlicher Temperatur müfste man dann auch noch die Ausdehnungskoeffizienten krystallisierten und amorphen Siliciums messen.[1] Das amorphe Silicium müfste sich auch bei höheren Temperaturen entglasen lassen. Ich hoffe, diesen Fragen später noch einmal näher treten zu können.

Zum Schlufs sei es mir gestattet, Herrn Professor Tammann für seine freundliche Anregung und ständigen Rat und Hilfe meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

[1] Tammann, Krystallisieren und Schmelzen, S. 51.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1908.

Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen VI.

Von

W. Herz und F. Kuhn.

In fünf Mitteilungen[1] sind eine ganze Reihe von Löslichkeitsbestimmungen angegeben worden, die sich auf solche Lösungsmittelgemenge beziehen, welche als eine Komponente stets Wasser enthielten, während die andere wechselnd Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol und Glycerin war. Obwohl die Schlufsfolgerungen stets nur auf die vorliegenden Beispiele beschränkt blieben, sind doch mehrere nicht uninteressante Ergebnisse aufzuzählen gewesen.

Es erschien von Bedeutung, Löslichkeiten in Gemengen von Methyl- und Äthylalkohol zu bestimmen. Die beiden Alkohole haben etwa das gleiche spezifische Gewicht, mischen sich ohne erhebliche Dichteänderung und zeigen nach den ausführlichen Untersuchungen von Bose[2] und Jones[3] ungemein einfache thermische und elektrische Verhältnisse in ihren Gemengen. Alle diese Tatsachen weisen auf eine geringe gegenseitige Beeinflussung der beiden Flüssigkeiten hin.

Die benutzten beiden Alkohole wurden von Kahlbaum in den reinsten Präparaten bezogen. Zur völligen Trocknung wurden sie noch mehrere Male (über wasserfreies Kupfersulfat, metallisches Calcium und Calciumoxyd) destilliert. Der Methylalkohol siedete bei 64.2° (747.8 mm Druck), der Äthylalkohol bei 78.0° (741.2 mm Druck).

In der folgenden Tabelle sind die als Lösungsmittel benutzten Methyl-Äthylalkoholgemische angegeben. Unter N befindet sich die

[1] W. Herz und M. Knoch, *Z. anorg. Chem.* **41**, 315; **45**, 262; **46**, 193. — W. Herz und G. Anders, *Z. anorg. Chem.* **52**, 164; **55**, 271.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **58**, 585.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **57**, 193. 257.

Nummer des Lösungsmittelgemenges, unter *P* der Prozentgehalt Methylalkohol, unter *Ae* : *M* die Molverhältnisse Äthylalkohol zu Methylalkohol, unter *S* die Dichte 25/4 und unter η die relative innere Reibung bei 25°.

N	*P*	*Ae* : *M*	*S*	η
1	0	1 : 0	0.7867	1.22
2	4.37	15 : 1	0.7869	1.17
3	10.4	6 : 1	0.7872	1.10
4	41.02	1 : 1	0.7878	0.881
5	80.69	$^1/_6$: 1	0.7877	0.690
6	84.77	$^1/_8$: 1	0.7879	0.676
7	91.25	$^1/_{15}$: 1	0.7880	0.655
8	100	0 : 1	0.7878	0.628

Die spezifischen Gewichte der reinen Alkohole und der Gemenge fallen nahezu zusammen. Bei der grofsen Neigung der Alkohole, Wasser anzuziehen, ist auf die geringen Differenzen in den Dichten nicht viel zu geben. Die inneren Reibungen zeigen hier im Gegensätz zu denen der Alkohol-Wassergemenge kein Maximum, sondern einen einfachen Fall vom reinen Äthylalkohol zum reinen Methylalkohol. Unsere Bestimmung der Reibung und Dichte des Methylalkohols stimmt mit den früheren Angaben von Herz und Anders sehr gut überein; ebenso die Bestimmung der inneren Reibung beim Äthylalkohol. Dagegen ist das spezifische Gewicht des Äthylalkohols von uns jetzt etwa 0.1% höher als früher gefunden worden, was aber auf die Löslichkeitsbestimmungen nachweislich keinen Einflufs gehabt hat.

Zum Aufbewahren der Alkohole diente eine Völlmersche[1] Flasche, wie sie Herz und Anders[2] bereits erwähnen, und wie sie Anders[3] ausführlich in seiner Dissertation bespricht und abbildet.

Als zu lösende Salze dienten uns zunächst Quecksilberchlorid, -bromid, -jodid und -cyanid, die wir in reinster Form von Kahlbaum bezogen. Die Löslichkeitsbestimmungen erfolgten in der üblichen Weise derart, dafs überschüssige Salzmengen mit den als Lösungsmittel dienenden Flüssigkeiten im Thermostaten bei 25° bis zur Sättigung geschüttelt wurden. Nach dem Absetzen des Bodenkörpers wurde von der klaren Lösung in eine beiderseitig verschliefsbare Pipette von bekanntem Gehalt aufgesogen und durch

[1] Dissertation, Halle 1892.

[2] *Z. anorg. Chem.* 55, 271.

[3] Dissertation, Breslau 1908, S. 23 u. 51.

Wägung das spezifische Gewicht der gesättigten Lösung bestimmt. Dann spülten wir den Inhalt der Pipette in ein Becherglas und stellten den Gehalt an gelöstem Quecksilbersalz durch Fällung mit Schwefelwasserstoff und Wägung des Sulfids im Goochtiegel fest. Mit einer anderen Probe der klaren Lösung wurde die Bestimmung der inneren Reibung bei 25° ausgeführt.

In den folgenden Tabellen stehen unter *N* die Bezeichnung der oben angegebenen Lösungsmittel, unter *L* die in 10 ccm Lösung vorhandene Menge Salz (zuerst in Millimolen und dann in Klammern die entsprechenden Grammengen), unter *S* die spezifischen Gewichte 25/4 der gesättigten Lösungen und unter η ihre relativen inneren Reibungen.

Quecksilberchlorid.

N	*L*	*S*	η
1	13.61 (3.686)	1.107	1.68
2	14.59 (3.943)	1.130	1.67
3	15.73 (4.261)	1.157	1.62
4	21.55 (5.837)	1.294	1.61
5	22.76 (6.167)	1.321	1.32
6	21.34 (5.782)	1.288	1.23
7	19.88 (5.385)	1.254	1.15
8	17.95 (4.862)	1.216	1.04

Die bei 1 und 8 angegebenen Werte in reinem Äthyl- und Methylalkohol sind den früheren Arbeiten von Herz und Anders entnommen. Die Löslichkeiten zeigen zuerst ein Anwachsen und dann ein Fallen mit steigendem Prozentgehalt Methylalkohol. Dieses Verhalten entspricht den Löslichkeitserscheinungen, wie sie früher bei Methylalkohol-Wasser- und Äthylalkohol-Wassergemengen beobachtet wurden. Bei Gegenwart von reinem Methylalkohol bildet Sublimat bei 25° die Verbindung $HgCl_2.CH_3OH$,[1] die in den höchsten Methylalkoholgemengen auch noch vorhanden zu sein scheint, bei stärkerem Vorherrschen des Äthylalkohols aber mehr und mehr zurücktritt. Die Dichten erreichen bei der gröfsten Löslichkeit ein Maximum. Die Werte der inneren Reibung sind gegen die der reinen Lösungsmittel stets stark erhöht. Zuerst ändern sich die Zähigkeiten der gesättigten Lösungen nur wenig; bei stärkeren Methylalkoholgehalten findet dann aber ein rasches Sinken statt.

---

[1] Mac Intosh, *Journ. phys. Chem.* 1, 298. Über noch andere Krystallmethylalkoholverbindungen des Sublimats berichtet Dukelski, *Z. anorg. Chem.* **35**, 327.

Nunmehr gingen wir dazu über, zu berechnen, wie sich diese gefundenen Löslichkeiten zu denen verhalten, die sich unter der Annahme ergeben, dafs die beiden im Lösungsmittelgemisch vorhandenen Alkohole ohne gegenseitige Beeinflussung entsprechend ihrem Lösungsvermögen wirken. Schliefslich haben wir noch die von HERZ und KNOCH[1] früher angegebene Konstante ausgerechnet. Diese für Aceton-Wassergemenge zunächst aufgestellte Beziehung lautete:

$$\frac{(S + A) W}{S + A + W} = \text{Konst.},$$

wobei S die in 100 ccm Lösung enthaltene Grammenge Substanz, A und W die dazu gehörigen Grammengen Aceton und Wasser bedeuten. Für unseren Fall mufs A den einen Alkohol und W den anderen bezeichnen. Da der Methyl- und Äthylalkohol dabei gleichwertig sind, so kommen die beiden Formeln

$$\text{I } \frac{(S + Ae) M}{S + Ae + M} \quad \text{und} \quad \text{II } \frac{(S + M) Ae}{S + Ae + M}$$

in Betracht, die auch beide berechnet wurden.

In der nachfolgenden Tabelle stehen unter N die Nummern der Lösungsmittelgemenge, unter L die in 10 ccm Lösung vorhandenen Millimol gelöster Substanz, unter lae die der im Lösungsmittelgemisch vorhandenen Äthylalkoholmenge entsprechende zu lösende Millimolzahl, unter lm die dem Methylalkohol zukommende, unter l die Summe von lae und lm, unter $L-l$ die Differenz von gefundener und berechneter Löslichkeit und unter I und II die oben erwähnten Konstanten.

N	L	lae	lm	l	$L-l$	I	II
2	14.59	13.5	0.84	14.34	+0.25	3.3	24.8
3	15.73	12.1	1.87	13.97	+1.76	7.1	28.4
4	21.55	7.71	7.16	14.87	+6.68	22.6	28.3
5	22.76	2.42	14.10	16.52	+6.24	32.4	11.8
6	21.34	1.99	14.85	16.84	+4.50	32.1	9.9
7	19.88	1.16	16.05	17.21	+2.67	31.3	6.0

Aus den erheblichen Differenzen zwischen gefundener und berechneter Löslichkeit $L-l$ geht zunächst hervor, dafs die beiden Alkohole in den Lösungsmittelgemengen nicht additiv lösend gewirkt

[1] *Z. anorg. Chem.* **46**, 193. Diese Formel hat später mit befriedigendem Ergebnis auch CUNO, *Ann. Phys.* [4] **25**, 341 benutzt.

haben. Da die beiden Alkohole, wie anfänglich angegeben, nur eine ganz geringe gegenseitige Beeinflussung ausüben, so wird man in einer Beziehung zwischen dem Salz und den Alkoholen nach der Ursache der Abweichung von der Additivität suchen. Auf eine solche Beziehung weisen auch die positiven Vorzeichen der gefundenen $L-l$-Werte. Herz und Anders haben nämlich bei den zahlreichen von ihnen in analoger Weise berechneten Fällen nur zweimal positive Vorzeichen erhalten: einmal bei den Lösungen von Quecksilberchlorid in Methylalkohol-Wassergemengen mit höchsten Methylalkoholgehalten und das andere Mal bei den Löslichkeiten von Bernsteinsäure in Glycerinwassergemengen. In diesen beiden Fällen sind Verbindungen des gelösten Stoffes mit einer der Lösungsmittelkomponenten möglich: im ersten Falle die eben schon besprochene Verbindung $HgCl_2 \cdot CH_3OH$ und im zweiten Falle Bernsteinsäureglycerinester. Der Gedanke, auch in dem jetzt vorliegenden Falle die Existenz einer Methylalkoholverbindung des Sublimats in der Lösung als Grund für das Abweichen von der Additivität im Lösungsvermögen der beiden Alkohole anzusehen, erscheint — unter Berücksichtigung der Löslichkeitskurve — daher nicht unberechtigt.

Das Maximum der Werte $L-l$ liegt bei dem Lösungsmittelgemenge 1 Methylalkohol zu 1 Äthylalkohol.

Von den Konstanten zeigt die mit I bezeichnete eine genügende Übereinstimmung in den Fällen, wo der Methylalkohol vorherrscht, während II für gröfsere Äthylalkoholkonzentrationen einigermafsen zutrifft.

Wir lassen nunmehr die für das Quecksilberbromid gefundenen und berechneten Angaben folgen.

Quecksilberbromid.

N	L	S	η
1	6.34 (2.28)	0.9873	1.44
2	6.43 (2.31)	0.9932	1.41
3	7.05 (2.54)	1.009	1.35
4	9.27 (3.33)	1.080	1.24
5	12.70 (4.57)	1.185	1.01
6	13.00 (4.68)	1.193	1.00
7	13.50 (4.86)	1.211	0.984
8	13.96 (5.02)	1.227	0.949

Auch hier sind die den Lösungen 1 und 8 entsprechenden Werte den früheren Arbeiten von Herz und Anders entnommen. Die Löslichkeiten und spezifischen Gewichte steigen dauernd mit

wachsendem Methylalkoholgehalt; die inneren Reibungen sinken entsprechend.

N	*L*	*lae*	*lm*	*l*	*L−l*	I	II
2	6.43	6.08	0.66	6.74	−0.31	3.3	19.4
3	7.05	5.64	1.50	7.14	−0.09	7.3	22.4
4	9.27	3.69	5.99	9.68	−0.41	22.0	26.1
5	12.70	1.17	11.32	12.49	+0.21	29.6	13.0
6	13.00	0.92	11.83	12.75	+0.25	29.8	10.0
7	13.50	0.53	12.78	13.31	+0.19	30.0	6.0

Die Betrachtung der Reihe *L—l* lehrt, dafs hier die Differenzen zwischen gefundener und berechneter Löslichkeit sehr klein sind und etwa nur den zehnten Teil von den Differenzen beim Chlorid ausmachen. Sie sind auch erheblich kleiner als alle früher von Herz und Anders für Quecksilbersalze berechneten Werte. Die Lösungsmittelgemenge zeigen hier also nahezu das Lösungsvermögen, das sich gemäfs ihrer Zusammensetzung aus den beiden Alkoholen berechnen läfst. Das Vorzeichen der den drei letzten Lösungsmittelgemengen entsprechenden Differenzen ist wieder positiv. Man könnte auch hier nach unseren früheren Erfahrungen auf die Bildung einer Verbindung von Alkohol und Bromid schliefsen; wir stehen aber bei der absoluten und prozentualen Kleinheit der hier vorliegenden Werte von einem solchen Schlusse zunächst ab, zumal weder in der Literatur eine Krystallalkoholverbindung des Quecksilberbromids bekannt ist, noch uns bei mehrfachen Versuchen die Darstellung einer derartigen festen Verbindung gelang. Das Maximum von *L—l* liegt bei demselben Lösungsmittelgemenge (1 *Ae* : 1 *M*) wie beim Chlorid.

Die Konstante I zeigt eine annähernde Übereinstimmung für die Fälle mit höheren Methylalkoholkonzentrationen (4 resp. 5 bis 7); dagegen trifft hier die Konstante II viel schlechter zu als beim Chlorid in den Lösungen mit gröfserem Äthylalkoholgehalt.

Quecksilberjodid.

N	*L*	*S*	*η*
1	0.396 (0.180)	0.8038	1.23
2	0.426 (0.193)	0.8039	1.18
3	0.458 (0.208)	0.8046	1.13
4	0.511 (0.232)	0.8077	0.896
5	0.637 (0.289)	0.8131	0.705
6	0.652 (0.296)	0.8140	0.702
7	0.656 (0.298)	0.8146	0.654
8	0.696 (0.316)	0.8156	0.645

Die Löslichkeit des Jodids in absolutem Äthylalkohol ist bereits von Herz und Knoch angegeben worden und stimmt mit den jetzt wieder gefundenen Werten hinreichend überein. Die hier angeführte Löslichkeit in Methylalkohol entspricht mit befriedigender Genauigkeit einer früheren Bestimmung von Beckmann und Stock,[1] ist aber nicht unerheblich gröfser als die Angabe von Herz und Anders. Bei der verhältnismäfsig geringen Lösungsmenge könnte man wohl an prozentual bereits sehr merklich ins Gewicht fallende Versuchsfehler denken; doch erscheint uns diese Erklärung der Differenz unwahrscheinlich, da sowohl wir wie auch Herz und Anders ihre Resultate mehrfach kontrollierten. Eher wäre zu glauben, dafs vielleicht hier bei den kleinen Mengen gelöster Substanz der Einflufs der Korngröfse, der bei verschiedenen Salzproben wechseln kann, prozentual von Bedeutung wird. Wir haben bei den folgenden Berechnungen unseren jetzigen Wert zugrunde gelegt, da alle hier angegebenen Löslichkeitsbestimmungen mit der gleichen Salzmenge ausgeführt worden sind.

Die Löslichkeiten des Jodids steigen regelmäfsig mit wachsendem Methylalkoholgehalt, ebenso die spezifischen Gewichte. Die inneren Reibungen fallen in entsprechender Weise.

№	L	l_{ae}	l_m	l	$L-l$
2	0.426	0.378	0.031	0.409	+0.017
3	0.458	0.354	0.073	0.427	+0.031
4	0.511	0.233	0.286	0.519	−0.008
5	0.637	0.076	0.563	0.639	−0.002
6	0.652	0.060	0.592	0.652	±0 000
7	0.656	0.035	0.637	0.762	−0.016

Auch hier sind die Differenzen zwischen berechneter und gefundener Löslichkeit sehr gering, so dafs die beiden Alkohole im Lösungsmittelgemenge entsprechend ihrem Gehalt lösend wirken. Von den positiven Vorzeichen der Werte $L-l$ in Versuch 2 und 3 gilt das bei den analogen Verhältnissen des Bromids vorhin Gesagte. Die Konstanten sind hier nicht ausgerechnet worden, da die gelösten Salzmengen sehr klein sind, so dafs sie in Beziehung zu den grofsen Alkoholkonzentrationen kaum in Betracht kommen, weshalb eine der Salzlöslichkeit entsprechende Konstanz nicht zu erwarten ist.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **17**, 300.

Quecksilbercyanid.

N	L	S	η
1	3.25 (0.819)	0.8552	1.40
2	3.58 (0.902)	0.8618	1.35
3	4.00 (1.01)	0.8707	1.28
4	6.64 (1.67)	0.9267	1.14
5	11.20 (2.82)	1.024	1.04
6	11.74 (2.96)	1.034	1.035
7	12.25 (3.09)	1.052	1.04 (!)
8	13.60 (3.43)	1.076	1.03

Die unter 1 und 8 stehenden Werte sind den Arbeiten von Herz und Anders entnommen. Die Löslichkeiten steigen stetig mit wachsendem Methylalkoholgehalt, ebenso wie die Dichten. Die inneren Reibungen nehmen in derselben Reihenfolge — zuletzt nur gerade merklich — ab.

N	L	l_{ae}	l_m	l	$L-l$	I	II
2	3.58	3.10	0.62	3.72	−0.14	3.23	10.6
3	4.00	2.90	1.48	4.38	−0.38	7.2	14.3
4	6.64	1.89	5.77	7.66	−1.02	20.7	23.2
5	11.20	0.60	11.10	11.70	−0.50	24.8	12.3
6	11.74	0.47	11.62	12.09	−0.35	24.7	10.0
7	12.25	0.27	12.60	12.87	−0.62	24.1	6.1

Auch hier sind die Differenzen zwischen gefundener und berechneter Löslichkeit wieder gering (nur bei 4 ist $L-l$ etwas gröſser). Das Maximum der Differenzen liegt bei Lösung 4 wie beim Chlorid und Bromid. Die Konstante I zeigt befriedigende Übereinstimmung bei den letzten Versuchen (4 resp. 5 bis 7). Konstante II trifft dagegen gar nicht zu.

Zusammenfassend können wir sagen, daſs Methyl- und Äthylalkohol sich durch Mengung in ihrem Lösungsvermögen nur verhältnismäſsig wenig beeinflussen, sondern daſs wesentlich jedes Lösungsmittel seine Lösungsfähigkeit beibehält. Jedenfalls sind die Beeinflussungen geringer als in den früher untersuchten Fällen, wo die eine Komponente Wasser war. Beim Chlorid ist diese Erfahrung nicht eindeutig zu erkennen, weil hier Verbindungen zwischen dem einen Lösungsmittel (Methylalkohol) und dem Salz nachweislich bekannt sind. Daſs in diesem Falle besondere Verhältnisse vor-

liegen, zeigen auch die durchgehens positiven Vorzeichen in der Reihe der grofsen Differenzen $L-l$.

Eine der früher von HERZ und KNOCH angegebenen Konstanten analoge Beziehung stimmt auch hier innerhalb gewisser Grenzen.

Die Löslichkeitsversuche in Methyl-Äthylalkoholgemengen werden mit Alkalimetallsalzen fortgesetzt, bei denen die Neigung zur Komplexbildung noch geringer als bei den Quecksilberverbindungen ist.

Breslau, Chem. Institut der Universität, 28. März 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1908.

Über die Genauigkeit colorimetrischer Bleibestimmungen.

Von

H. W. Woudstra.

Die äufserst geringe Löslichkeit des Schwefelbleis wird gewöhnlich benutzt zur völligen Abscheidung des Bleis aus den Lösungen seiner Salze. Von allen schwerlöslichen Bleisalzen ist das Schwefelblei dasjenige mit der kleinsten Löslichkeit.

Bildet sich das Schwefelblei in sehr verdünnten Bleilösungen, so entsteht eine colloidale Schwefelbleilösung, welche eine bräunliche Farbe aufweist. Die Intensität dieser Farbe ist von Anzahl und Gröfse der Schwefelbleiteilchen abhängig und man benutzt dieselbe zur colorimetrischen Bleibestimmung.

Über ihre Genauigkeit gibt es verschiedene Ansichten.

Kühn[1] verwirft die colorimetrische Methode als ungenau und gibt dem Diehl-Toffschen[2] jodometrischen Verfahren den Vorzug. Andere Forscher dagegen, wie H. Bischoff,[3] Leo Liebermann,[4] R. Carles,[5] Maurice Lucas,[6] E. R. Budden und H. Hardy,[7] und T. L. Teed[8] betrachten die colorimetrische Methode als ein zuverlässiges und genaues Verfahren zur Bleibestimmung. — Ich will die Verfahren und die Resultate dieser Forscher besprechen und schliefslich meine eigenen Erfahrungen in dieser Sache mitteilen.

Bischoff[9] arbeitet in salzsaurer Lösung: er bestimmt den

---

[1] Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte Berlin **23**, p. 390.

[2] *Zeitschr. für anal. Chemie* **20**, 137—217, 277—302.

[3] G. Bischoff, *Zeitschr. analyt. Chem.* **18**, 73—75.

[4] Leo Liebermann, *Pharmac. Centralhalle* **29**, 10—11.

[5] P. Carles, *Journ. pharm. et chimie* [6] **12**, 517—520.

[6] Maurice Lucas, *Viertelj.-Schrift f. d. Chemie der Nahrungs- u. Genufsmittel* 11 (1896), 139. Ref. *Chem. Ztg.* **20**, 56.

[7] E. N. Budden and H. Hardy, *The Analyst* **19**, 169.

[8] T. L. Teed, *The Analyst* **17**, 142—143. Ref. *Chem. Centrbl.* **1892** II, 506.

[9] l. c.

Bleigehalt im Trinkwasser in folgender Weise. Eine genügend grofse Menge des Trinkwassers wird zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, mit wenig Salzsäure ausgezogen; die Lösung filtriert, mit Ammonia schwach alkalisch gemacht und mit Salzsäure wieder angesäuert. In die schwach saure Lösung leitet er Schwefelwasserstoffgas und ermittelt durch Vergleichung der Farbe mit derjenigen einer in gleicher Weise behandelten Bleilösung von bekanntem Bleigehalt den Bleigehalt des Trinkwassers. Er gibt an, dafs er in einem Versuche 0.0096 mg Blei fand, statt 0.01 mg, also einen Fehler machte von 4%. Aus diesem einzigen Versuch läfst sich natürlich nicht folgern, dafs die colorimetrische Methode unter allen Umständen genaue Resultate liefern wird.

Leo Liebermann[1] hat mehrere Bestimmungen gemacht, deren Resultate ich in Tabelle 1 zusammengestellt habe. Er arbeitet mit zwei genau gleichen Bechergläsern, welche mit 20 ccm destilliertem

Tabelle 1.

Ber. Bleiacetatmenge pro Liter in g	Gef. Bleiacetatmenge pro Liter in g	Absolute Bleimenge ber. in mg	Absolute Bleimenge gef. in mg	Absolute Fehler in mg	Fehler in % der absoluten Menge
0.3720	0.399	0.711	0.765	+0.054	+7.59
0.3720	0.385	0.711	0.735	+0.024	+3.39
0.5145	0.499	0.983	0.953	−0.030	−3.05
0.5145	0.499	0.983	0.953	−0.030	−3.05
0.6270	0.663	1.197	1.266	+0.069	+5.79
0.6270	0.685	1.197	1.308	+0.111	+9.27
0.0400	1.096	1.986	2.093	+0.107	+5.39
0.0400	1.124	1.986	2.147	+0.161	+8.11
0.3300	2.399	4.460	4.582	+0.122	+2.73
0.3300	2.419	4.460	4.620	+0.166	+3.72

Wasser beschickt wurden; das Wasser wurde mit 10 ccm Salzsäure (1 : 3) angesäuert und mit 20 ccm gesättigtem Schwefelwasserstoffwassers versetzt. Die Gläser wurden auf eine weifse Unterlage gestellt. Er tröpfelte dann unter gutem Umrühren 3.5 ccm der auf Blei zu prüfenden Lösung in das eine der beiden Gläser und versetzte den Inhalt des anderen mit soviel Kubikzentimeter einer Lösung von essigsaurem Blei von bekanntem Gehalt, dafs die Farbe in beiden Gläsern die gleiche war.

[1] l. c.

Carles[1] bestimmt den Bleigehalt von Trinkwasser ebenfalls colorimetrisch und sagt:

„En agissant colorimétriquement et avec une vitesse relative, on peut faire des dosages de plomb suffisamment approchés surtout en prenant pour terme de comparaison des solutions d'azotate de plomb cristallisée à 0.01 ou 0.001 g par Litre."

Er bestätigt diese Aussage aber nicht durch experimentelle Daten.

Maurice Lucas[2] wendet die colorimetrische Methode an zur Kontrolle seiner elektrolytischen Bleibestimmungen in Bronzearten. Er bestimmt den Bleigehalt in salpetersäurehaltiger Lösung, welche, mit titrierter Natronlauge neutralisiert, in das eine der beiden Colorimeterröhren gebracht wird. In das andere bringt er einige Kubikzentimeter Bleinitratlösung von bekanntem Gehalt und ebensoviel einer Natriumnitratlösung, als bei der Neutralisation der Salpetersäure in der auf Blei zu prüfenden Lösung Kubikzentimeter Natronlauge nötig waren. Die Natronlauge und die Natriumnitratlösung waren äquimolekular. Das Bleisalz wurde in beiden Röhren mit farblosem Schwefelammonium in Schwefelblei verwandelt. Experimentelle Daten fand ich in seiner Arbeit nicht.

Die Arbeiten von Budden und Hardy und diejenige von Teed sind mir leider nicht zugänglich.

Die Faktoren, welche die Genauigkeit der colorimetrischen Bleibestimmung beeinflussen, sind von den genannten Autoren nicht erwähnt worden. Es leuchtet ein, daſs, wenn die Farben in den beiden Colorimeterröhren vergleichbar sein sollen, das Schwefelblei sich in beiden Röhren unter möglichst gleichen Umständen bilden muſs. Ist dies der Fall, so werden die Schwefelbleiteilchen von derselben Gröſsenordnung sein und denselben Einfluſs auf das durchgesandte Licht ausüben.

Da das Schwefelblei in dem Colorimeter sich in kolloidaler Lösung befindet, werden gleichzeitig anwesende Elektrolyte den Sol zu koagulieren bestrebt sein, d. h., die Schwefelbleiteilchen zu gröſseren Komplexen zusammentreiben. In beiden Colorimeterröhren müssen sich also dieselben Elektrolyten in derselben Konzentration befinden, damit die Schwefelbleiteilchen in beiden Röhren gleich groſs seien. Man muſs also der auf ihren Bleigehalt zu prüfenden

[1] l. c.
[2] l. c.

Lösung dieselbe Menge Natrium- oder Ammoniumsulfid zusetzen als der Vergleichsflüssigkeit mit dem bekannten Bleigehalt, und sorge dafür, dafs die Lösungen aufser Bleisalz keine anderen Elektrolyten enthalten.

Die Lösung mufs weiter ganz farblos sein; ist dies nicht der Fall, so kann man die Farbe, falls sie von organischen Verunreinigungen herrührt, mittels Chlor- oder Königswasser verschwinden lassen.

Zur Prüfung der Genauigkeit colorimetrischer Bleibestimmungen habe ich einige Versuche angestellt, deren Resultate in den Tabellen verzeichnet sind.

Tabelle 2.

Nr. der Analyse	Bleimenge Ber. in mg	Bleimenge Gef. in mg	Eisenmenge in mg	Fehler in %
1	1.0	0.82	0.1	−18
2	0.9	0.00	0.2	+11.1
3	0.8	0.82	0.3	+2.5
4	0.7	0.77	0.4	+10
5	0.6	0	0.5	
6	0.5	0	0.6	
7	0.4	0.38	0.7	−5
8	0.3	0.28	0.8	−6.6
9	0.2	0.25	0.9	+25
10	0.1	0.17	1.0	+70

Die Zahlen in der ersten Tabelle sind in folgender Weise erhalten worden:

Zehn Erlenmeyerkochflaschen von 200 ccm wurden mit 125 ccm Wasser beschickt. Die in der Tabelle angegebenen Mengen Blei wurden (als Bleinitratlösung) hinzugesetzt und mit starker Salzsäure angesäuert (1—3 Tropfen). Während einer Stunde wurde Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Am folgenden Tage wurde das abgeschiedene Schwefelblei abfiltriert, ausgewaschen und in einigen Tropfen heifser Salpetersäure (spez. Gew. 1.20) gelöst. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 2 ccm gesättigter Natriumacetatlösung übergossen. Die Lösung wurde mit etwas Wasser verdünnt, in das eine Colorimeterrohr gespült und mit 10 ccm gesättigten Schwefelwasserstoffwassers und 10 ccm Kaliumhydroxydlösung versetzt. In das andere Colorimeterrohr wurden gleichfalls 2 ccm gesättigter Natriumacetatlösung, 10 ccm Schwefel-

wasserstoffwasser und 10 ccm Kaliumhydroxydlösung gegossen. Vorher wurde aus einer Bürette eine Anzahl Kubikzentimeter Bleinitratlösung von bekanntem Gehalt hineingetröpfelt.

Zur Einstellung auf gleiche Farbe benutzte ich ein kommunizierendes Gefäfs, das mittels einem Kautschukschlauche an dem Seitenröhrchen desjenigen Colorimeterrohres verbunden war, welches die Bleilösung von bekanntem Gehalt enthielt.

Das Gefäfs war mittels einer federnden Klemme an einem Stativ verschiebbar. Auch konnte der Stab des Statives mittels einer Schraube höher und niedriger gestellt werden.

Mittels dieses Apparates konnte ich die Farbe in dem Vergleichsrohr das eine Mal bis zur Gleichheit mit der Farbe in dem anderen abnehmen lassen, das andere Mal durch Heben des Gefäfses bis zur Gleichheit zunehmen lassen. Das Mittel zwei solcher Einstellungen wurde zur Berechnung des Bleigehaltes benutzt. In der Tabelle 3 sind auch zehn Bestimmungen verzeichnet, welche in Gegenwart von Eisen gemacht worden sind. Wenn die Menge Eisen das Zehnfache der Bleimenge betrug, fand ich den Bleigehalt 70 % zu hoch. War Eisen abwesend, so betrug der Fehler 40 % für dieselbe Bleimenge.

Tabelle 3.

Nr. der Analyse	Bleimenge Gef. in mg	Bleimenge Ber. in mg	Fehler in %
11	0.92	1.0	−8
12	0.87	0.9	−3.3
13	0.76	0.8	−5
14	0.74	0.7	+5.7
15	0.65	0.6	+8.3
16	0.56	0.5	+12
17	0.48	0.4	+20
18	0.295	0.3	−1.66
19	0.180	0.2	−5
20	0.14	0.1	+40

Tabelle 4 enthält eine Reihe Bleibestimmungen, welche an sehr verdünnten Bleilösungen gemacht worden sind.

Ich versetzte 5 Liter destillierten Wassers mit 25—50 ccm einer Bleinitratlösung, welche pro Kubikzentimeter 0.01 mg Blei enthielt, und bestimmte diese Bleimengen colorimetrisch. Um das zeitraubende Eindampfen zu umgehen, habe ich das neuerdings von

Tabelle 4.

Volumen der Lösung in Liter	Gefundene Bleimenge Total in mg	pro Liter in mg	Berechnete Bleimenge Total in mg	pro Liter in mg	Fehler in %
5	0.45	0.09	0.50	0.10	−10
5	0.53	0.106	0.50	0.10	+6
5	0.53	0.106	0.50	0.10	+6
5	0.56	0.112	0.50	0.10	+12
5	0.38	0.076	0.50	0.10	−24
5	0.53	0.106	0.50	0.10	+6
5	0.29*	0.058	0.25	0.05	+16
5	0.54	0.108	0.50	0.01	+8
5	±0.05*	0.01	0.00	0.00	
5	0.00*	0.00	0.00	0.00	
5	0.19	0.04	0.25	0.05	−24

Kühn ausgearbeitete Verfahren benutzt, welches die Abscheidung kleiner Bleimengen als Bleisulfide aus grofsen Wasservolumen bezweckt. Ich habe aber das Verfahren etwas abgeändert. Zu der bleihaltigen Flüssigkeit setzte ich etwa 10 g Bariumchlorid und rührte mittels Rührer und Turbine bis zur völligen Lösung des Salzes. Kühn wendet Natriumnitrat an und setzt 100 g dieses Salzes auf 5 Liter Lösung zu. Diese Zugabe bezweckt eine rasche Koagulation des Bleisulfids herbeizuführen. Das Chlorbarium wirkt aber viel stärker koagulierend als das Natriumnitrat: der Bleisulfidsol nämlich ist wie alle Sulfidsolen elektronegativ[1] und das zweiwertige Bariumion koaguliert diese Sole etwa 100 mal stärker als das einwertige Natriumion. Das Blei wurde jetzt als Bleisulfid niedergeschlagen durch Zusatz einer Lösung von 8 g Schwefelnatrium in 500 ccm Wasser, welche mit 25 ccm Eisessig versetzt war. Bei späteren Bestimmungen habe ich die Essigsäure durch Salzsäure ersetzt (50 ccm von 38 %).

Um das Bleisulfid in filtrierbaren Zustand zu bringen, wendet Kühn feinverteilten Asbest an. Etwa 3 g dieser Substanz werden in Wasser aufgeschüttelt und der bleisulfidenthaltenden Flüssigkeit zugesetzt. Durch darauffolgendes Schütteln (etwa eine Stunde lang mit regelmäfsigen Ruhepausen) schlägt Kühn das Schwefelblei auf die Asbestfasern nieder. Dies gelingt ausgezeichnet. Man kann das Schütteln aber bequemer durch energisches Rühren ersetzen.

[1] Spring, *Bull. d. l'Acad. Royal. d. Belgique* **1900**, p. 483.

Innerhalb einer halben Stunde ist das Schwefelblei filtrierbar geworden. Das Filtrieren geschieht an der Wasserluftpumpe auf einer fest angedrückten Asbestschicht, welche auf einem Siebplättchen fest angesaugt worden ist. Sehr bequem ist es, die grofse Flüssigkeitsmenge mittels eines Saughebers auf das Asbestfilter zu bringen; die leere Flasche kann in ein Becherglas ausgespült werden. Das Filtrieren nimmt eine Stunde, bisweilen $^3/_4$ Stunde in Anspruch.

Das auf den Asbestfilter gesammelte Schwefelblei wird ausgewaschen und mit 2 ccm starke Salzsäure (38 %) während 5 Minuten heifs digeriert, mit heifsem Wasser ausgewaschen und die Lösung des Bleichlorids zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 2 Tropfen Salzsäure befeuchtet, in Wasser gelöst und in die Lösung (125 ccm) Schwefelwasserstoffgas geleitet.

Am folgenden Tage wird das abgeschiedene Schwefelblei abfiltriert, ausgewaschen und in heifser, starker Salzsäure gelöst. Die Lösung wird wieder zur Trockne verdampft, der Rückstand mit etwas Königswasser befeuchtet, wieder zur Trockne gebracht und schliefslich in Wasser gelöst. Diese Lösung wird in den Colorimeter gebracht.

Bei sehr kleinen Bleimengen tritt der Eisengehalt des Asbests als belästigende Fehlerquelle auf und verursacht viel zu hohe Resultate. Die Essigsäure scheint aus dem Asbest Eisen aufzulösen und dieses schlägt mit dem Schwefelblei als Eisensulfid nieder. Ich habe darum Salzsäure statt Essigsäure angewandt und erhielt damit bessere Resultate. Auch erhöhte ich den Salzsäuregehalt der Lösung des Bleichlorids, welche zur Trennung vom Eisen mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Das auf dem Asbestfilter abgesaugte Bleisulfid wurde mit 1—2 ccm heifser, starker Salzsäure in Lösung gebracht und in diese Lösung unmittelbar Schwefelwasserstoff geleitet. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind in der Tabelle mit einem Sternchen angedeutet.

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, lassen sich Mengen von 0.05 mg Blei pro Liter noch mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen. Die Dauer einer Bleibestimmung in Trinkwasser ist, wenn man etwa 5 Liter zur Verfügung hat, etwa 24 Stunden.

Das jodometrische Verfahren, welches KÜHN[1] ausgearbeitet hat, ist für solche kleine Bleimengen nicht geeignet. Auch sind die Fehler des jodometrischen Verfahrens schon gröfser wie die des

[1] l. c.

kolorimetrischen, wenn es gilt, Bleimengen von 1 mg zu bestimmen. Dies ist ersichtlich aus Tabelle 5, wo einige Zahlen nebeneinander gestellt sind.

Tabelle 5.

Volumetrisches Verfahren		Colorimetrisches Verfahren	
Menge des zu bestimmenden Bleis in mg	Fehler in %	Menge des zu bestimmenden Bleis in mg	Fehler in %
1.0	−2	1.0	−18
1.0	−1	1.0	−8
1.0	−31	0.9	+11.1
1.0	−19	0.9	−3.3
1.2	−18.3		

Zaltbommel, Laboratorium der höheren Bürgerschule, 19. März 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1908.

Über Sulfatochromchlorid.

Von

R. F. Weinland und Th. Schumann.

Man kannte bis jetzt ein grünes Chlorochromsulfat der Formel

$$\left[Cr{}^{Cl}_{5H_2O}\right]SO_4 + 3H_2O.$$

In seiner wässerigen Lösung fungiert der Schwefelsäurerest als Ion, während das Chlor nicht dissoziiert ist, es wird in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat nicht gefällt. Das Salz wurde zuerst dargestellt von Recoura[1] durch Erhitzen von violettem Chromisulfat mit rauchender Salzsäure. Später erhielten es Weinland, Krebs[2] und Schumann[3] durch Einwirkung von Schwefelsäure auf grünes Chromchloridhydrat $[CrCl_2(4H_2O)]Cl + 2H_2O$.

Wir haben nun versucht, das diesem Salz isomere Sulfatochromchlorid darzustellen, es mufste die Schwefelsäure im Kation enthalten und das Chlor in wässeriger Lösung als Ion. Dies ist uns auf folgendem Wege gelungen.

Recoura[4] hat gezeigt, dafs man durch Erhitzen von violettem Chromisulfat, $Cr_2(SO_4)_3.17H_2O$, in dessen wässeriger Lösung die Schwefelsäurereste dissoziiert sind, auf 80—100° ein grünes Sulfat erhält, in dessen wässeriger Lösung die Schwefelsäure nicht ionisiert ist. Wir erhitzten das violette Sulfat bei allmählich gesteigerter Temperatur solange auf etwa 80°, bis es gleichmäfsig grün geworden war und noch etwa 13.5 Mole Wasser enthielt; aus 20 g violettem Sulfat waren z. B. 16 g grünes Sulfat erhalten worden. Von diesem grünen Salze stellten wir eine konzentrierte wässerige Lösung her und liefsen diese etwa 3 Stunden stehen. In wässeriger Lösung

[1] *Bull. Soc. Chim.* 27 (1902), 1156.

[2] *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 251.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 40 (1907), 3091.

[4] *Ann. Chim. Phys.* [7] 4 (1895), 494.

erleidet das grüne Sulfat allmählich eine Änderung in dem Sinne, dafs Schwefelsäurereste als Ionen fungieren; nach der WERNERschen Auffassung geschieht dies in der Art, dafs sie aus der Koordinationssphäre auswandern, wobei Wasser an ihre Stelle tritt:

$$[Cr_2(SO_4)_3] + H_2O = [Cr_2(SO_4)_2H_2O]SO_4.$$

Leitet man in diese Lösung unter starker Abkühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, so scheidet sich das gesuchte Sulfatochlorid in Form eines feinen Krystallpulvers aus.

Läfst man die Lösung vor dem Einleiten des Salzsäuregases länger als die angegebene Zeit stehen, so erhält man, wie zu erwarten, schwefelsäureärmere und chlorreichere Sulfatochloride; von diesen vermochten wir ein einheitliches nicht zu isolieren. Wir befreiten das Salz durch Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge. Es bildet ein schmutziggrünes Pulver. Unter dem Mikroskop erscheint es in der Form von sehr kleinen, würfelähnlichen Krystallen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $Cr(SO_4)Cl.5H_2O$.

Analyse.

1. 0.3340 g Salz verbrauchten zur Chrombestimmung[1] 70.5 ccm $^1/_{20}$ n. Thiosulfatlösung. — 0.3958 g Substanz: 0.2094 g AgCl. — 0.2650 g Substanz: 0.2108 g $BaSO_4$.

2. 0.1936 g Salz verbrauchten 42.3 ccm $^1/_{20}$ n. Thiosulfatlösung. — 0.2607 g Subst.: 0.1406 g AgCl. — 0.2581 g Subst.: 0.2141 g $BaSO_4$.

3. 0.1845 g Salz verbrauchten 39.2 ccm $^1/_{20}$ n. Thiosulfatlösung. — 0.2234 g Subst.: 0.1167 g AgCl. — 0.2770 g Subst.: 0.2235 g $BaSO_4$.

$Cr(SO_4)Cl.5H_2O$.

Ber.:	Cr 19.04			Cl 12.95			SO_4 35.01		
Gef.:	Cr 18.34	18.96	18.43	Cl 13.08	13.34	12.92	SO_4 32.7	34.1	33.3

Das Salz löst sich leicht in Wasser mit grüner Farbe. Aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung wird durch Silbernitrat sogleich das gesammte Chlor niedergeschlagen. Die Fällbarkeit des Chlors ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Chlorfällung im Sulfatochromchlorid durch für 1.5 Atome Chlor berechnetes Silbernitrat in salpetersäurehaltiger Lösung; Gesamtflüssigkeit 40 ccm; Temperatur 0°; Fällung sofort auf einem Goochtiegel abfiltriert.

$[CrSO_4.(5H_2O)]Cl$ g	Mol NO_3H auf 1 Mol Salz	Sofort gefällt AgCl g	Sofort gefällt Cl %	aus dem Filtrat abgeschieden AgCl g	aus dem Filtrat abgeschieden Cl %	Gesamtchlor gef. %	Gesamtchlor ber. %
0.1976	20	0.1009	12.62	—	—	12.62	12.95

[1] *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 156.

Man sieht hieraus, dafs bei Gegenwart von 20 Mol Salpetersäure das gesamte Chlor durch Silbernitrat sofort gefällt wird.

Das Verhalten der Schwefelsäurereste in der wässerigen Lösung des Salzes ergibt sich aus folgender Tabelle.

Tabelle.

Schwefelsäurefällungen im Sulfatochromchlorid durch für 1.5 Schwefelsäurereste berechnetes Bariumchlorid in neutraler Lösung; verschiedene Konzentration; Gesamtflüssigkeit 40 ccm; Temperatur 0°; Fällungen sofort auf mit Filtrierpapier[1] gestopften Goochtiegeln abgesaugt.

$[CrSO_4 . (5H_2O)]Cl$	Konzentration der Lösung an		im Filtrat gefunden		Bemerkungen
g	Salz in %	SO_4 in %	$BaSO_4$ g	SO_4 %	
0.8584	2.14	0.751	0.6643	31.8	sofortige Trübung
0.4040	1.01	0.354	0.3134	31.9	„ „
0.1996	0.5	0.175	0.1640	33.8	blieb ca. 1 Minute klar
0.1200	0.3	0.105	0.0978	33.5	blieb längere Zeit klar

Für $[CrSO_4(5H_2O)]Cl$ berechnet: 35.0 % SO_4.

Wie man sieht, wird in 0.3—0.5 %iger Lösung durch Bariumchlorid sogleich kein Bariumsulfat gefällt. In 1—2 %iger Lösung tritt sofort eine Trübung auf und es werden bis zum Abfiltrieren etwa 2 % der Schwefelsäure gefällt.

Zum Vergleich haben wir unter ähnlichen Konzentrationen das Verhalten der Schwefelsäure im Recoura schen Chlorosulfat untersucht. Die folgende Tabelle gibt darüber Aufschlufs.

Tabelle.

Schwefelsäurefällungen im Recoura schen Chlorochromsulfat durch für 1.5 Schwefelsäurereste berechnetes Bariumchlorid in neutraler Lösung; verschiedene Konzentration; Gesamtflüssigkeit 40 ccm; Temperatur 0°; Fällungen sofort auf mit Filtrierpapier gestopften Goochtiegeln abgesaugt.

$[CrCl(5H_2O)]SO_4 . 3H_2O$	Konzentr. der Lösung von		im Filtrat gefunden	
in g	Salz in %	SO_4 in %	$BaSO_4$ in g	SO_4 in %
1.0944	2.75	0.80	0.0472	1.77
0.4826	1.20	0.35	0.0184	1.57
0.1855	0.46	0.13	0.0070	1.55
0.1032	0.25	0.075	0.0013	0.52

Berechnet für $[CrCl(5H_2O)]SO_4 + 3H_2O$: 29.31 % SO_4.

[1] Um in der Kälte gefälltes, sehr feines Bariumsulfat sofort abfiltrieren zu können, mufs man Goochtiegel benutzen, welche mit aufgeweichtem Filtrier-

Aus der Tabelle geht hervor, dafs in keinem Falle mehr als '₀ der Schwefelsäure ins Filtrat gehen.

Die folgenden Tabellen zeigen das Verhalten der Schwefelsäure-te der beiden Salze gegen Bariumchlorid in mit Salzsäure angesäuerter Lösung.

Tabelle 1.

Schwefelsäurefällung im Sulfatochromchlorid durch für 1.5 Schwefelrereste berechnetes Bariumchlorid bei Gegenwart von 10 Mol HCl; Gesamtsigkeit 40 ccm; Temperatur 0°; Fällung sofort auf einem mit Filtrierpapier topften Goochtiegel abfiltriert.

$rSO_4.(5H_2O)]Cl$ g	Konzentr. der Lösung an		im Filtrat gefunden	
	Salz in %	SO_4 in %	$BaSO_4$ in g	SO_4 in %
0.5652	1.413	0.496	0.4683	34.09

Berechnet für $[CrSO_4(5H_2O)]Cl$: 35.0 % SO_4.

Tabelle 2.[1]

Schwefelsäurefällung im Recouraschen Chlorochromsulfat durch für Schwefelsäurereste berechnetes Bariumchlorid bei Gegenwart von 10 Mol l; Gesamtflüssigkeit 40 ccm; Temperatur 0°; Fällung sofort auf einem Filtrierpapier gestopften Goochtiegel abfiltriert.

$rCl(5H_2O)]SO_4 \cdot 3H_2O$ in g	Konzentr. der Lösung an		im Filtrat gefunden	
	Salz in %	SO_4 in %	$BaSO_4$ in g	SO_4 in %
0.5100	1.275	0.374	0.0158	1.27

Berechnet für $[CrCl(5H_2O)]SO_4 + 3H_2O$: 29.31 % SO_4.

Auch aus diesen Tabellen geht hervor, dafs die Schwefelsäure dem neuen Salze zum Kation gehört, im Gegensatz zur Schwefelure im Recouraschen Salz.

Aus dem angegebenen Verhalten des Chlors und des Schwefel-

pier zu ³/₄ an der Saugpumpe gefüllt sind. Das aufgeweichte Filtrierpapier reitet man, indem man Filtrierpapier mit heifsem Wasser solange schüttelt, es sich in einen dicken, feinen Brei verwandelt hat.

[1] Die Zahlen dieser Tabelle weichen von den früher von Weinland und ebs, *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 257, beim Recouraschen Salz gefundenen it ab und die damals erhaltenen Werte sind durch die jetzigen richtig gellt. Der Grund für die Abweichungen der früheren Zahlen wird wohl in em Irrtum bezüglich der Konzentration der Säure (NO_3H) bei den früheren rsuchen gesucht werden müssen.

säurerestes des neuen Salzes in wässeriger Lösung geht hervor, dafs es als Sulfatopentaquochromchlorid anzusehen ist:

$$\left[Cr\,{}^{SO_4}_{5\,H_2O}\right]Cl.$$

Wir möchten bei diesen Aquosalzen noch auf einen Unterschied hinweisen zwischen Chlor und Schwefelsäurerest, welchen diese, wenn sie zur Koordinationssphäre gehören, in wässeriger Lösung zeigen. Während in wässeriger Lösung derartiges Chlor durch Silbernitrat stets in kleinerem oder gröfserem Grade gefällt wird und man nur bei Gegenwart von Salpetersäure[1] keine Abscheidung von Chlorsilber bekommt, wird zum Kation gehörende Schwefelsäure auch in wässeriger, nicht zu konzentrierter Lösung durch Chlorbarium nicht sogleich gefällt. Erhitzt man eine solche Lösung, so tritt je nach der Konzentration vor oder nach dem Sieden plötzlich eine sehr kräftige Fällung ein.

Wir haben schliefslich noch eine Molekulargewichtsbestimmung des Sulfatochromchlorids auf kryoskopischem Wege in wässeriger Lösung ausgeführt. Hiernach ist das Salz in wässeriger Lösung in zwei Ionen gespalten in Übereinstimmung mit seinem chemischen Verhalten.

0.8091 g Substanz bewirkten, in 14.5303 g Wasser gelöst, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.778°. Hiernach Molekulargewicht: 132.4. Berechnet für $^1/_2\,CrSO_4Cl.5\,H_2O$: 136.8.

Man kennt jetzt im ganzen vier isomere Chromaquosalze der Formel $CrClSO_4.5-8\,H_2O$. Sie seien hier in WERNERscher Nomenklatur zusammengestellt:

I. Chloropentaquochromsulfat,[2] $\left[Cr\,{}^{Cl}_{5\,H_2O}\right]SO_4 + 3\,H_2O$.

II. Das in dieser Arbeit beschriebene Sulfatopentaquochromchlorid, $\left[Cr\,{}^{SO_4}_{5\,H_2O}\right]Cl$.

III. Hexaquochromsulfatchlorid,[3] $\left[Cr\,6\,H_2O\right]{}^{SO_4}_{Cl} + 2\,H_2O$.

[1] oder anderen starken Säuren, siehe WEINLAND und KOCH, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 296.

[2] RECOURA, *Bull. Soc. Chim.* 27 (1902), 1156. — WEINLAND und KREBS, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 251; **49** (1906), 160. — WEINLAND und SCHUMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 3091. — N. BJERRUM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 1597.

[3] WEINLAND und KREBS, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 251; **49** (1906), 160. — N. BJERRUM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 1597.

IV. Dichloro-tetraquochrom-hexaquochromsulfat,[1] $\left[Cr \begin{smallmatrix} Cl_2 \\ 4H_2O \end{smallmatrix}\right](SO_4)_2[Cr\,6H_2O] + 2H_2O$.

Anhang.

N. Bjerrum[2] hat aus einer gekochten Lösung des grünen Dichlorochromichlorids, $[CrCl_2(4H_2O)]Cl + 2H_2O$, nachdem er durch Einleiten von Salzsäure zunächst etwas violettes Hexaquochromichlorid, $[Cr6H_2O]Cl_3$, in geringer Menge gefällt hatte, durch Zusatz von viel mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther einen hellgrünen Niederschlag erhalten, der sich nach der Analyse und in Beziehung auf die Fällbarkeit des darin enthaltenen Chlors durch Silbernitrat als Monochlorochromchlorid, $[CrCl(5H_2O)]Cl_2 + H_2O$, erwieſs. Er beschreibt das Salz als hellgrünes, feines Pulver, das unter dem Mikroskop als aus kleinen, gekanteten, deutlich krystallinischen Körnern bestehend erscheint.

Wir haben durch nicht zu langes Einleiten von Salzsäure in die gesättigte und stark abgekühlte Lösung des grünen Chloropentaquochromsulfats[3] ein feinnadliges Salz erhalten, dem der Analyse nach die Zusammensetzung $CrCl_3.6H_2O$ zukommt.

0.3556 g Salz verbrauchten zur Chrombestimmung 37.7 ccm $^1/_{10}$ n. Thiosulfatlösung. — 0.1537 g Substanz: 0.2475 g AgCl.

	$CrCl_3.6H_2O$.	
Ber.:	Cr 19.54	Cl 39.90
Gef.:	Cr 18.43	Cl 39.82

Seine Farbe war schmutzig blaugrün, es zeigte nicht die grüne Farbe des Dichlorochlorids. Das Salz ist sehr hygroskopisch. In

Tabelle.

Chlorfällungen im Monochlorochromchlorid durch für 4 Atome Chlor berechnetes Silbernitrat bei Gegenwart von 20 Mol Salpetersäure; Gesamtflüssigkeit 40 ccm; Temperatur 0°; Fällungen sofort auf Goochtiegeln abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ in g	sofort gefällt		aus d. Filtrat ausgeschied.		Gesamtchlor in %
	AgCl in g	Cl in %	AgCl in g	Cl in %	
0.1259	0.1524	30.41	0.0429	8.6	39.01
0.1846	0.2188	29.30	0.0739	9.86	39.16
0.1382	0.1579	28.25	0.0637	11.38	39.63

Berechnet für 2 Atome Chlor: 26.6 % Cl.

[1] Werner und Huber, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 329.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **59** (1907), 596.
[3] s. oben S. 180.

salpetersaurer Lösung werden aus ihm durch Silbernitrat etwas mehr als $^2/_3$ des Chlors gefällt.

Versetzt man die konzentrierte wässerige Lösung des Salzes mit Schwefelsäure, so scheidet sich sofort grünes Chlorochromsulfat aus.

Hiernach glauben wir, dafs in diesem Salz gleichfalls Monochlorochromchlorid vorliegt, und dafs man diese Verbindung unter den von uns eingehaltenen Bedingungen in nadelförmiger Krystallform erhält.

Tübingen, Chem. Laboratorium der Universität, April 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1908.

Über die Elektroreduktion des Hydroxylamins.

Von

V. ROTHMUND und O. FLASCHNER.

In einer zu Anfang dieses Jahres in der Z. anorg. Chem. erschie-
enen Arbeit über die elektrolytische Reduktion des Hydroxylamins
n Kupferkathoden haben die Herren J. TAFEL und H. HAHL sich zu
inigen Bemerkungen gegen die dasselbe Thema berührende Arbeit
on O. FLASCHNER[2] veranlafst gesehen, auf die uns einige Worte
ur Erwiderung gestattet sein mögen.

Zunächst haben die Herren TAFEL und HAHL den Zweck der
enannten Arbeit vollkommen verkannt. Es handelte sich nicht um
ine Nachprüfung der von TAFEL über den Weg der Reduktion der
Salpetersäure an Kupferkathoden aufgestellten Hypothese, sondern
larum, in einem Falle, bei dem die chemische Seite im wesent-
ichen klargestellt schien, den Einflufs des Kathodenmateriales und
ler Spannung näher zu untersuchen.

Nur aus diesem Mifsverständnis über das Ziel der Arbeit von
). FLASCHNER ist wohl auch die Äufserung der Verfasser zu er-
:lären, dafs die Versuche „keine neuen Gesichtspunkte zur Be-
ırteilung der Frage" geliefert hätten.

Ein Resultat der Arbeit, weder das einzige noch auch das
vichtigste, nämlich dafs auch an Kupferkathoden eine Reduktion
on Hydroxylamin zu Ammoniak stattfinden kann, haben die Ver-
asser geprüft und bestätigt gefunden. Es ist inzwischen auch
HARRISON E. PATTEN[3] zu dem gleichen Ergebnis gelangt.

In seiner früheren Arbeit[4] hatte Herr TAFEL in 50%iger
Schwefelsäure und mit sehr viel gröfserer Stromdichte gearbeitet

---

[1] 56 (1908), 375.

[2] Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien S. 116, Sitzung
om 17. Januar 1907.

[3] *Chem. Ztg.* **1908**, 44. — Das an dieser Stelle gegebene Referat über
len Vortrag ist leider nicht sehr ausführlich und dieser selbst, so viel uns
ekannt, bisher nicht veröffentlicht.

[4] *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 289.

und unter diesen Bedingungen eine Reduktion des Hydroxylamins zu Ammoniak an Kupferkathoden nicht beobachten können.

Wir haben dies Resultat nie angezweifelt. In der Arbeit von O. FLASCHNER ist auf S. 225 ausdrücklich auf die Verschiedenheit der hier eingehaltenen Arbeitsbedingungen gegenüber denjenigen von Herrn TAFEL hingewiesen. Wir haben daher auch nicht Herrn TAFEL ungenaues Arbeiten vorwerfen, sondern nur sagen wollen, daſs unter den von ihm gewählten Bedingungen die sich bildenden Ammoniakmengen so klein werden, daſs sie sich der Beobachtung entziehen.

Dies geht aus folgender Überschlagsrechnung hervor: Bei den FLASCHNERschen Versuchen werden 15.5 % des Stromes zur Reduktion von Hydroxylamin zu Ammoniak verbraucht. Es ist nicht die Vermutung ausgesprochen worden, daſs Herr TAFEL die gleiche Stromausbeute, in der Minute 2.7 ccm Wasserstoff entsprechend, übersehen habe, während im ganzen 17.4 ccm entwickelt wurden.

Die bei den Versuchen von FLASCHNER in der Sekunde reduzierte Hydroxylaminmenge betrug $1.34 \cdot 10^{-8}$ Mol. Wenn nun bei den Versuchen des Herrn TAFEL trotz der geänderten Bedingungen eine gleiche oder ähnliche Menge reduziert worden wäre, so müſsten in 2 Minuten $1.61 \cdot 10^{-6}$ Mol. Ammoniak entstanden sein, eine Menge, die 0.036 ccm Wasserstoff äquivalent ist. In der gleichen Zeit entstehen aber bei der von Herrn TAFEL angewendeten Stromstärke von 2.5 A. 34.8 ccm Wasserstoff, wobei Versuchsfehler von wenigstens 0.05 ccm möglich sind. Es ist also unter den von Herrn TAFEL eingehaltenen Versuchsbedingungen eine Reduktion aus der abgeschiedenen Wasserstoffmenge nicht erkennbar. Allerdings hat Herr TAFEL mit der 10fachen Konzentration, der 1000fachen Stromdichte und 4—10mal gröſserer Säurekonzentration gearbeitet. Aber es ist doch nicht behauptet worden, daſs eine Erhöhung dieser Faktoren eine Erhöhung der Reduktionswirkung zur Folge habe, eher scheint nach den Versuchen des Herrn TAFEL das Gegenteil der Fall zu sein.

Es ist aber, namentlich mit Rücksicht auf die geäuſserte Ansicht von Wichtigkeit, ob überhaupt Ammoniak an Kupferkathoden aus Hydroxylamin entstehen kann.

Man kann doch nicht annehmen, daſs von einer gewissen Konzentration der Säure an die Bildung von Ammoniak plötzlich aufhört, sondern es wird eben die gebildete Ammoniakmenge mit der Konzentration der Säure abnehmen und bei der 50 %igen Säure so klein sein, daſs sie sich der Beobachtung entzieht. Damit wird

dann freilich, wie auch von Harrison E. Patten hervorgehoben wird, der Ansicht von Tafel über den Weg der Reduktion ihre Stütze entzogen.

Herr Harrison E. Patten hat, wie bereits erwähnt, in 1.7 %iger Schwefelsäure 58.8 % des Gesamtstickstoffs als Ammoniak gewonnen. „Diese Ergebnisse, in Verbindung mit den von Flaschner erhaltenen, machen es wahrscheinlich, daſs die Reduktion von Salpetersäure zu Ammoniak an Kupferkathoden durch das Hydroxylaminstadium hindurchgeht.“ Aus dem Referat ist nicht zu ersehen, unter welchen Bedingungen gearbeitet wurde. Soviel scheint jedoch sicher, daſs Herr Harrison E. Patten mit gröſseren Stromstärken und geringeren Säurekonzentrationen gearbeitet hat als in den Versuchen von Flaschner angewendet wurden. Herr Tafel hat nun kürzlich[1] auf die Richtigkeit seiner Experimente hingewiesen, gleichzeitig aber zugegeben, daſs die Bündigkeit seines Schlusses, daſs die Elektroreduktion der Salpetersäure zu Ammoniak an Kupferkathoden nicht über das Hydroxylamin führe, in Frage gestellt wird. Dieser Schluſs ist von Herrn Tafel[2] ganz allgemein gezogen worden, wenn auch seine Versuche durchweg bei hoher Säurekonzentration ausgeführt wurden. Doch kann man schon aus den Versuchen von Herrn Tafel[3] entnehmen, daſs bei der Reduktion der Salpetersäure an einer amalgamierten Bleikathode die Herabminderung der Schwefelsäurekonzentration die Menge des bei der Elektrolyse entstehenden Hydroxylamins bedeutend verkleinert, wobei „mindestens ein Teil jener Verkleinerung auf eine Überreduktion des Hydroxylamins zu Ammoniak zurückzuführen ist“. Da die reduzierende Wirkung in 20 %iger Säure bedeutend stärker ist als in 50 %iger, wäre es nahegelegen, einen ähnlichen Einfluſs auch bei Kupferkathoden zu vermuten. Wäre somit Herr Tafel bei seinen Versuchen mit der Säurekonzentration weiter heruntergegangen, so hätte er sogleich die Reduzierbarkeit des Hydroxylamins an Kupferkathoden gefunden, worauf er erst durch unsere Versuche aufmerksam gemacht wurde.

Herr Tafel begründet in seiner ersten Arbeit die Verwendung 50 %iger Schwefelsäure damit, daſs die Anwendung wässeriger Lösungen der Salpetersäure wenig geeignet erscheinen, weil in diesem Falle ihr Verhalten als Elektrolyt den Vorgang komplizieren muſs. „Einfachere Ergebnisse sind zu erwarten, wenn die Elektro-

[1] *Chem. Ztg.* 12 (1908), 135.
[2] *Z. anorg. Chem.* 31, 291.
[3] l. c. S. 305.



lyse bei Gegenwart reichlicher Mengen von Schwefelsäure oder Salzsäure ausgeführt wird. Unter solchen Umständen wird man eine an der Kathode stattfindende Reduktion der Salpetersäure in ähnlicher Weise betrachten dürfen und durchführen können, wie die eines Nichtelektrolyten analoger chemischer Zusammensetzung, also etwa wie die des Nitrobenzols".

Wir können, wie auch in der Arbeit von FLASCHNER erwähnt, nicht zugeben, daſs ein prinzipieller Unterschied besteht, ob ein Ion oder ein Nichtelektrolyt reduziert wird. Wissen wir doch, namentlich seit den Untersuchungen von LE BLANC,[1] daſs die Stromleitung und die Abscheidung der Ionen nicht in dem engen Zusammenhang stehen, den man früher stillschweigend als selbstverständlich angenommen hatte. Es handelt sich weder bei der Reduktion der Salpetersäure noch etwa bei der des Nitrobenzols um eine einfache Ionenabscheidung. Die Sauerstoffatome werden ganz oder teilweise durch Wasserstoff ersetzt, und dieser Vorgang ist prinzipiell der gleiche, ob der Stickstoff mit einem negativen Elektron oder einer organischen Gruppe verbunden ist. Natürlich können sich die einzelnen Vorgänge in bezug auf das Potential und die Geschwindigkeit sehr stark unterscheiden, aber der allgemeine Charakter der Erscheinung ist notwendig der gleiche. Auch das Experiment hat einen solchen prinzipiellen Unterschied nirgends erkennen lassen.

In der zweiten Arbeit von TAFEL und HAHL wird ein ganz anderer Grund für die Verwendung der 50%igen Schwefelsäure angegeben, nämlich um das Verarmen der Flüssigkeit in der Umgebung der Kathode zu verhindern. Es kann das offenbar einfacher und sicherer durch Rühren erzielt werden.

Somit können wir „die wichtige Rolle eines Überschusses von Schwefelsäure, wie ihn TAFEL, sehr einfachen Erwägungen folgend, bei seinen Salpetersäurereduktionen allgemein angewendet hat", nicht als begründet ansehen, noch weniger aber zugeben, daſs die angefügten Bemerkungen der Verfasser ihren Zweck, „Herrn FLASCHNER das Verständnis für die letztere zu erleichtern", erfüllen.

Was nun die Erklärung[2] TAFELS anbelangt, daſs die Verschiedenheit der Erscheinungen an derselben Kupferkathode je nach dem Gehalte der Kathodengrenzschicht an Säure darin ihren tieferen Grund hat, daſs wohl das freie Hydroxylamin an einer

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **12** (1893), 333; **13** (1894), 163.
[2] *Z. anorg. Chem.* **56** (1908), 378.

Kupferkathode leicht angegriffen wird, nicht aber das Ion, so mag diese Erklärungsweise den TAFELschen Versuchen Genüge leisten, insofern er bei Säurezusatz tatsächlich die Reduktionswirkung zurückdrängte, die Ammoniakbildung in den FLASCHNERschen Versuchen läſst sich dadurch nicht erklären.

TAFEL arbeitet mit Lösungen von 20 g Hydroxylaminsulfat in 20 ccm 20%iger Schwefelsäure, welche wir rund als zu 25% dissoziiert annehmen wollen. Für das hydrolytische Gleichgewicht:

$$NH_4O^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows (NH_2OH)OH + H^{\cdot}$$

ergibt sich somit annäherungsweise:

$$\frac{C_{(NH_2OH)OH} \times 1.02}{1.22} = k,$$

$$C_{(NH_2OH)OH} = 1.2\ k.$$

FLASCHNER arbeitet mit Lösungen von 0.0319 Mol. Hydroxylamin in 250 ccm äquivalent normaler Schwefelsäure (durch Auflösen von ca. 10 g Hydroxylaminsulfat in 1 l Schwefelsäure).

Somit:

$$\frac{C_{(NH_2OH)OH} \times 0.5}{0.128} = k,$$

$$C_{(NH_2OH)OH} = 0.26\ k.$$

Somit ist in der TAFELschen Lösung die Molekularkonzentration des freien Hydroxylamins ungefähr 5mal gröſser als in der von FLASCHNER verwendeten, also nach der TAFELschen Annahme in der letzteren die Chancen für eine Reduktion geringer.

Wie wenig man aus Versuchen ohne Rührvorrichtung schlieſsen darf, zeigen einige Bemerkungen der Verfasser selbst. Sie haben in normaler Schwefelsäure „keine oder nur eine sehr geringfügige Reduktion" beobachtet. Sie finden, daſs unter sonst gleichen Umständen bei den meisten Versuchen bei kleinerer Stromdichte eine gröſsere Neigung zum Eintritt der Reduktion besteht; bei einem Versuch aber wurde das Gegenteil beobachtet. Wenn man nicht rührt, wird es von kleinen Unterschieden in der Aufstellung und anderen Zufälligkeiten abhängen, mit welcher Schnelligkeit sich die Konzentrationsunterschiede ausgleichen. Daher kommen dann so schwankende Resultate. Verwendet man dagegen eine Rührvorrichtung, so braucht man sich um die Verarmungserscheinungen an der Kathode, die in der Abhandlung der Verfasser eine so groſse Rolle spielen, gar nicht weiter zu kümmern.

Die Herren Tafel und Hahl sehen sich sogar veranlafst, die von Flaschner verwendete Rührvorrichtung anzuzweifeln. Ihre nach dem obigen so wenig zuverlässigen Versuche, die zudem mit einer etwa 1000mal gröfseren Stromdichte ausgeführt wurden, berechtigen nicht zu dieser Bemerkung. Die Rührgeschwindigkeit mufs natürlich so grofs sein, dafs für die Stromstärke nur die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$NH_2OH + 2H^{\cdot} + 2O = NH_3 + H_2O$$

mafsgebend ist. Die auf S. 240 der Arbeit von Flaschner angeführten Versuche zeigen jedoch, dafs dies wirklich der Fall war.

Über das Tatsächliche, nämlich die Möglichkeit einer Reduktion des Hydroxylamins an Kupferkathoden besteht somit vollkommene Übereinstimmung zwischen Herrn Tafel und uns. Höchstens einige Einzelheiten in bezug auf die Konzentrations- und Spannungsverhältnisse könnten noch genauer klargestellt werden. Herr Tafel hat eine derartige Untersuchung in Aussicht gestellt. Aus den Versuchen werden aber nur dann bindende Schlüsse zu ziehen sein, wenn eine Rührvorrichtung benutzt und die Spannung gemessen, d. h. im wesentlichen statt mit der Tafelschen, mit der Anordnung von Flaschner gearbeitet wird.

Meinungsverschiedenheiten zwischen Herrn Tafel und uns bestehen also, soviel wir sehen können, nur über die gröfsere Zweckmäfsigkeit der einen oder anderen Versuchsanordnung. Es hätte aber doch gerade Herr Tafel allen Anlafs, bei einer Kritik der von uns verwendeten Versuchsmethode vorsichtig zu sein; ist doch bei dieser die Tatsache der Reduzierbarkeit des Hydroxylamins an Kupferkathoden, die bei seiner Anordnung nicht beobachtet wurde, aufgefunden worden.

Prag, Phys.-chem. Institut der k. k. deutschen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1908.

Über die Einwirkung von Kaliumjodid und Salzsäure auf Antimonsäure.

Von

A. Kolb und R. Formhals.

In der qualitativen Analyse benutzt man bekanntlich zum Nachweis der Antimonsäure die Reaktion mit Kaliumjodid und Salzsäure, wobei Jod abgeschieden und auf die übliche Weise durch Ausschütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff festgestellt wird. Die Sicherheit, mit der dieser Nachweis verbunden ist, ist indessen keine allzugroſse. Vor einiger Zeit hat der eine von uns gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat[1] bereits darauf hingewiesen, daſs der atmosphärische Sauerstoff, welcher in der zur Anwendung kommenden, konzentrierten Salzsäure enthalten ist, aus Kaliumjodid recht wesentliche Mengen von Jod auszuscheiden vermag. Behufs quantitativer Bestimmung der Antimonsäure versetzt nun Weller[2] die Lösung derselben mit Kaliumjodid und Salzsäure, destilliert das ausgeschiedene Jod ab und titriert letzteres mit Thiosulfat. Wir versuchten diese Destillation zu umgehen und das Jod direkt in der sauren Flüssigkeit zu titrieren. Da hierbei gewisse Unregelmäſsigkeiten zu erwarten waren, haben wir zunächst die Reaktion zwischen Antimonsäure und Kaliumjodid in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure eingehender verfolgt und dann auf Grund unserer Erfahrungen eine titrimetrische Bestimmung der Antimonsäure bzw. des Antimons ausgearbeitet. Als unsere Untersuchung bereits nahezu ihren Abschluſs erreicht hatte, fanden wir eine uns seither leider entgangene ausführliche Arbeit von Lewis A. Youtz[3] über die quantitative Bestimmung des Antimons, deren Resultate indessen mit den

---

[1] *Z. angew. Chem.* **17**, 1883.

[2] *Lieb. Ann.* **213**, 364.

[3] *Z. anorg. Chem.* **37**, 337.

unserigen wenig übereinstimmten. YOUTZ beabsichtigte, da er bei seinen Bestimmungen stets Differenzen beobachtete, zwar seine Untersuchung fortzusetzen, aber bis heute ist uns nichts darüber bekannt geworden, so dafs wir um so weniger zögern, unsere Resultate bekannt zu geben, als wir von Differenzen, wie sie YOUTZ konstatierte, bei unserer Arbeitsweise bisher nichts bemerkten. Wir verwendeten zu unserer Untersuchung eine Lösung von ca. 3,5 g Kaliumpyroantimoniat im Liter. Der Antimongehalt wurde nach VORTMANN[1] durch Fällung als schwarzes Trisulfid zu 1.6927 g Sb im Liter ermittelt. Die Lösung war frei von Antimontrioxyd. Ferner wurde eine 10 %ige Kaliumjodidlösung, sowie konzentrierte Salzsäure, D. 1.124, die zuvor von atmosphärischem Sauerstoff durch Einleiten von Kohlendioxyd befreit war, verwendet.

Zur Titration des ausgeschiedenen Jods diente $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung, die nach SEUBERT auf $^1/_{10}$-norm. Bichromatlösung eingestellt war. Ein Überschufs der Thiosulfatlösung wurde mit $^1/_{100}$-norm. Jodlösung titriert. Als Indikator in der stark sauren Lösung erwies sich die lösliche Stärke 1 : 250 am besten. Die Anordnung der Versuche war folgende: In eine 500 ccm fassende, mit Kohlendioxyd gefüllte Mefsflasche wurden zunächst aus einer Bürette 20 ccm der Antimoniatlösung eingemessen und hierauf mit der jeweiligen Menge Salzsäure vermischt. Die klare Lösung ist dann soweit mit luftfreiem Wasser verdünnt worden, dafs mit dem zuletzt erfolgenden Kaliumjodidzusatz gerade 100 ccm erreicht wurden. Bei grofsen Mengen an Kaliumjodid ist die Lösung durch festes Salz ersetzt worden. Die Temperatur betrug 25°. Nach Verlauf von 10 Minuten wurde das freie Jod, dessen Maximum schon nach 2 bis 3 Minuten erreicht wird, möglichst rasch in der Reaktionsflüssigkeit titriert. Behufs einheitlicher Darstellung und besserer Übersicht der Resultate ist das ausgeschiedene Jod in Prozenten der theoretischen Menge angegeben, wobei die Gleichung: $Sb_2O_5 + 4HJ = Sb_2O_3 + 2H_2O + 4J$ zugrunde gelegt wurde. Aus derselben ist ersichtlich, dafs zur völligen Reduktion von 1 Mol. Antimonpentoxyd 4 Mol. Kaliumjodid erforderlich sind. Da die fragliche Reaktion eine umkehrbare ist, waren nun die Gleichgewichte in ihrer Abhängigkeit von den in Betracht kommenden Umständen, wie Konzentration, Temperatur, zu ermitteln. Die Bestimmung anorganischer Gleichgewichte ist nun vielfach wegen der grofsen Re-

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* 44, 525.

aktionsgeschwindigkeit und der damit verbundenen Verschiebung des Gleichgewichtes durch die Fortnahme eines Bestandteiles mittels Titration meist nicht möglich. Auch bei der Reaktion zwischen Antimonsäure und Jodkalium ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine sehr grofse. Ein weiterer Fehler entsteht hier dadurch, dafs während der Titration sich Jodkalium zurückbildet, das den Gleichgewichtszustand wiederum verschiebt. In solchen Fällen empfiehlt sich zwar das Ausschütteln des Jods mit Schwefelkohlenstoff, weil dadurch wohl der letztere Fehler aufgehoben wurde, aber abgesehen von dem unsicheren Titrieren der Schwefelkohlenstofflösung würde das Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff im vorliegenden Falle bei dem raschen Reaktionsverlauf zu viel Zeit beanspruchen. Wir haben daher die direkte Titration vorgezogen, was auch nach einiger Übung zu übereinstimmenden Resultaten führte. Natürlich mufste die Titration möglichst beschleunigt werden. Wir entfärbten rasch mit Thiosulfat und titrierten mit $^1/_{100}$-norm. Jodlösung zurück.

Einflufs der Säure auf die Reaktion.

Antimonsäure setzt ohne die Gegenwart einer starken Säure aus Jodkalium kein Jod in Freiheit. In Anwesenheit von Eisessig scheidet beim Kochen das Reaktionsgemisch Spuren von Jod ab. Schwefelsäure wirkt schon weit besser, denn sie veranlafst bei gewöhnlicher Temperatur eine starke Jodausscheidung, vorausgesetzt, dafs sie in grofsem Überschufs angewandt wird. Die theoretische Jodmenge erhält man hingegen erst bei Anwendung von konzentrierter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure. Die nachstehende Tabelle zeigt die Abhängigkeit der Jodmenge von der Salz- und Schwefelsäurekonzentration. Die Schwefelsäure war 25 $^0/_0$ig, die Menge des Jodkaliums betrug 0.5 g, die übrigen Versuchsbedingungen sind vorausgehend bereits erwähnt:

Tabelle 1.

Säuremenge in ccm	mit HCl	mit H_2SO_4
10	29.3 $^0/_0$ J	24.7 $^0/_0$ J
20	100.0 „	29.9 „
30	100.0 „	34.2 „
40	100.0 „	—
50	100.0 „	47.2 „

Wie hieraus ersichtlich, wird bereits mit 20 ccm HCl die berechnete Jodausscheidung erreicht, während die Wirkung der

Schwefelsäure weit zurückbleibt. Aufserdem löst sich die anfangs gefällte Antimonsäure sehr schwer in der überschüssigen Schwefelsäure, während sie sich in der Salzsäure leicht löst. 25 °/₀ ige Jodwasserstoffsäure wirkt analog der Salzsäure. Jedoch geht auch hier der Niederschlag der Antimonsäure erst bei gröfserem Überschufs der Säure in Lösung und ferner treten während der Reaktion gelbe Niederschläge auf. Diese Erscheinungen bleiben bei Anwendung von 25 ccm HJ aus und dann wird auch die berechnete Jodmenge abgeschieden.

Abhängigkeit der Jodmenge von der KJ- und HCl-Konzentration.

Aus dieser Versuchsreihe sollte sich die Wirkung eines Überschusses von Kaliumjodid und Salzsäure auf den Endzustand der Reaktion ergeben. Es wurde die Antimonlösung mit Jodkalium im Verhältnis von 1 Mol. $SbCl_5$ und $x + 2$ Mol. KJ, sowie mit ansteigender Menge HCl zusammengebracht unter den oben erwähnten Bedingungen bei 25°. Da die Salzsäure scheinbar in keinem molekularen Verhältnis zu den anderen Substanzen steht, weil ein sehr grofser Überschufs nötig ist, um die Reaktion überhaupt vor sich gehen zu lassen, haben wir mit derjenigen Menge begonnen, welche bei dem Gesamtvolumen von 100 ccm eben noch die Antimonsäure in Lösung zu halten vermochte, und das waren 10 ccm. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle enthalten:

Tabelle 2.

HCl in ccm	2 KJ	4 KJ	6 KJ	8 KJ	10 KJ	15 KJ	20 KJ	30 KJ
10	3.94	8.96	14.3	20.8	28.8	43.0	63.6	98.6 °/₀ J
15	14.90	31.2	43.1	58.2	72.0	96.2	99.8	
20	38.0	63.2	81.2	93.6	99.6	100		
25	61.2	86.7	97.6	100	100			
30	77.1	98.6	100					
40	89.5	100						
50	95.5							

Der Zusammenhang dieser Werte tritt besser und übersichtlicher hervor, wenn man dieselben in ein Koordinatensystem einträgt und dabei auf der Abszissenachse die ausgeschiedene Menge Jod, auf der Ordinatenachse die angewandten Mengen HCl oder KJ vermerkt.

Hieraus ist ersichtlich, dafs die Jodmenge mit steigender HCl-Konzentration anfangs langsam, dann sehr rasch und gegen das Ende hin wieder langsam zunimmt, um eigentlich erst im Unendlichen den Wert 100 zu erreichen. Die Werte, die nahe bei 100 liegen, waren nicht mehr genau zu bestimmen, da hier die Versuchsfehler am gröfsten sind und die Jodmengen natürlich langsamer zunehmen, als hier angegeben. Ganz anders verlaufen die Kurven, die die Abhängigkeit der Jodmenge von der KJ-Konzentration zeigen. Hier nimmt die Jodmenge viel regelmäfsiger zu, anfangs fast proportional und gegen das Ende hin natürlich wieder langsam, nur in der ersten Kurve mit 10 ccm HCl ist die Jodmenge anfangs gröfser als bei den übrigen. Insgesamt geht aus diesen Versuchen hervor, dafs die Jodmenge stark abhängig ist von der KJ—HCl-Konzentration. Zur Erreichung desselben Gleichgewichtszustandes und damit auch desselben Endzustandes bedarf es also um so mehr Jodkalium je weniger HCl in dem System enthalten ist oder umgekehrt.

Die Einwirkung anderer Jodide.

Wird das Kaliumjodid durch Cadmiumjodid ersetzt, so geht die Jodabscheidung zurück, was durch die Neigung des Cadmiumjodids zur Bildung komplexer Ionen zu erklären ist und durch die Verminderung der Jodionen mufs naturgemäfs auch die Jodabscheidung verringert werden.

In Gegenwart von 20 ccm HCl wurden abgeschieden aus:

Tabelle 3.

$SbCl_5 + xCdJ_2 \cdot x =$	2.5 58.6 % J	5 89.6 % J	10 100 % J
$SbCl_5 + xKJ \cdot x =$	5 72.4 % J	10 99.6 % J	20 100 % J

Dagegen ist der Ersatz des Kaliumjodids durch Jodwasserstoffsäure auf das Resultat ohne Einflufs. In der beistehenden Tabelle sind zum Vergleich die mit KJ erhaltenen Jodmengen ebenfalls angeführt:

Tabelle 4.

HCl →	10	15	20	25	30	40	50 ccm
2 KJ	3.94	14.9	38.0	61.2	77.1	89.5	95.5
2 HJ	3.10	15.4	37.9	61.6	77.8	89.4	97.1
4 KJ	8.96	31.2	63.2	86.7	98.6		
4 HJ	9.2	30.9	63.2	89.0	98.0		

Einfluſs der Temperaturerhöhung.

Durch Erhöhung der Temperatur sollte man auch eine vergröſserte Jodabscheidung erwarten, aber der Versuch zeigte das Gegenteil. Für je 1 Grad Temperaturerhöhung geht die Jodabscheidung um etwa 0.75 % zurück. Von der Angabe der zahlreichen Versuchsresultate sehen wir ab, weil die Titrationen etwas unsicher sind, denn durch die erhöhte Temperatur wird die Reaktionsgeschwindigkeit stark vergröſsert und dadurch das Nachbläuen wesentlich rascher hervorgerufen.

Wirkung eines Weinsäurezusatzes.

Die Weinsäure konnte bei der Reaktion die Hydrolyse aufheben, wodurch bei verminderter HCl-Konzentration eine gröſsere Jodabscheidung zu erwarten war, andererseits konnte sie aber auch die Bildung komplexer Antimonverbindungen veranlassen, wodurch das zu erwartende Resultat natürlich ungünstiger sein müſste. In der Tat genügt schon ein geringer Zusatz von Weinsäure, um die Jodabscheidung stark zurückzudrängen. Desgleichen geht die Reaktionsgeschwindigkeit zurück. In den folgenden Versuchen wurden unter den üblichen Bedingungen in Gegenwart von 4 Mol. KJ bei wechselnder Weinsäure- und Salzsäurekonzentration die nachstehenden Jodmengen bestimmt:

Tabelle 5.

HCl →	10	15	20	25	30	40	50 ccm
Ws. 0	8.96 % J	31.2 % J	63.2 % J	86.7 % J	98.6 % J	100 % J	
Ws. 0.1	2.85 „	13.6 „	33.8 „	59.2 „	78.1 „	97.8 „	100 % J
Ws. 1.0	0.46 „	4.84 „	19.1 „	43.1 „	66.2 „	88.8 „	100 „
Ws. 3.0		1.3 „	10.6 „	31.1 „	56.7 „	84.8 „	94.8 „

Die Werte lassen den Einfluſs der Weinsäure deutlich erkennen, der indessen durch reichliche Mengen von Salzsäure wieder vermindert bzw. ganz aufgehoben wird.

Einfluſs von Neutralsalzen.

Eine der Weinsäure entgegengesetzte Wirkung üben die Neutralsalze aus, denn in Gegenwart von Ammonium-, Kalium- oder Natriumchlorid wird die Jodabscheidung wesentlich erhöht. In der folgenden Tabelle sind die Werte wiedergegeben, die unter den üblichen Versuchsbedingungen mit 10 ccm HCl und 0.5 g KJ in Gegenwart von 5 g des betreffenden Salzes erhalten wurden.

Tabelle 6.

	ohne Zusatz	NH_4Cl	NaCl	KCl
% Jod	29.3	78.1	69.9	66.7

Einfluſs der Verdünnung.

Von welcher Bedeutung die Verdünnung bei der Reaktion ist, ergibt sich aus der folgenden Tabelle, welche die mit 2 Mol. KJ und 50 ccm HCl in Gegenwart wechselnder Mengen von Wasser erhaltenen Werte angibt:

Tabelle 7.

Gesamtvolum	100	150	200	250	300	400 ccm
% Jod	95.5	62.3	41.6	18.4	8.4	—

Die Jodabscheidung geht also auſserordentlich mit der Verdünnung zurück, was besonders im letzten Versuche auffällt, wo die HCl-Konzentration immer noch 12.5 ccm in 100 ccm Gesamtvolumen beträgt und nur Spuren von Jod nachzuweisen sind.

Änderung der Antimonkonzentration.

Läſst man die Jodkalium-Salzsäurekonzentration, desgleichen Volumen und Temperatur konstant und ändert nur die Anfangskonzentration der Antimonsäure, so wird, in der Voraussetzung, daſs eine genügende Menge Jodkalium vorhanden ist, fast genau der gleiche Prozentsatz an Jod abgeschieden, d. h., die Jodmenge nimmt nahezu proportional der Antimonkonzentration zu. Bei den in der Tabelle enthaltenen Versuchen wurde 0.4 g KJ angewendet.

Tabelle 8.

HCl in ccm	Sb-Lösung in ccm	% Jod
15	10	56.2
15	20	55.7
20	10	88.0
20	20	87.1
20	40	86.7

Zeitliche Versuche.

Da die Reaktion innerhalb ganz kurzer Zeit zu Ende geht, war dieselbe zeitlich nicht zu verfolgen. Es lieſs sich nur konstatieren,

dafs die Reaktion durch Temperaturerhöhung, Salzsäure und Neutralsalze beschleunigt, aber durch Weinsäure verzögert wird.

Umkehrung der Reaktion.

Handelt es sich bei dieser Reaktion wirklich um einen Gleichgewichtszustand, so müfste man auf dem umgekehrten Wege zu denselben Resultaten kommen, d. h., Antimonchlorür mufs bei Gegenwart von Salzsäure Jod aufnehmen, was der Versuch auch bestätigte. Hierzu diente eine Lösung von destilliertem $SbCl_3$, die im Liter 12 g desselben und 250 ccm luftfreier HCl enthielt. Die Lösung gab mit Jodkalium und Salzsäure kein freies Jod. Der Sb-Gehalt wurde durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Jodlösung in Gegenwart von Weinsäure und Bicarbonat bestimmt. Die Versuchsanordnung sowie die Konzentrationsverhältnisse wurden ebenso wie bei der Antimonsäure gewählt. Zur Antimonchlorürlösung setzten wir die nach der Gleichung berechnete Menge Jod in Form von $^1/_{10}$-norm. Jodlösung, ferner wechselnde Mengen von KJ und HCl, wobei selbstverständlich die zur Lösung des $SbCl_3$ verwendete HCl mit in Rechnung gezogen wurde. Auf diese Weise waren Werte zu erhalten, die mit den früheren direkt in Vergleich kommen konnten. Die Temperatur betrug 25° und nach Verlauf von 10 Minuten wurde das noch vorhandene freie Jod auf die gewöhnliche Weise titriert. Die folgende Tabelle enthält die für 10 ccm Sb-Lösung gefundenen Werte, ausgedrückt in Prozenten der aufzunehmenden Menge Jod.

Tabelle 9.

KJ	Jod	HCl 10	15	20	25	30	40 ccm
—	2 Mol.	88.1	65.9	37.8	17.7	7.2	0 % J
2 Mol. +	2 Mol.	82.8	54.4	20.2	3.5	0.0	
4 Mol. +	2 Mol.	76.7	42.5	12.9	0.0		
—	4 Mol.	73.2	45.3	4.5	0.3	0.0	

Diese Werte haben nun mit jenen bei der Antimonsäure erhaltenen wenig Übereinstimmung. Ohne weiteres sind sie aber auch nicht vergleichbar, denn mit der Jodlösung wird Kaliumjodid in die Lösung gebracht und ferner tritt das bei der Reaktion verschwindende Jod in der Lösung als Jodwasserstoff auf. Zieht man indessen diese beiden Faktoren mit in Betracht, dann ist Übereinstimmung vorhanden, d. h., das durch Antimonsäure ausgeschiedene Jod ist gleich dem, das durch Antimonoxyd unter gleichen Bedingungen aufgenommen wird. Legt man zugrunde, dafs mit

1000 ccm $^1/_{10}$-norm. J-Lösung 25 g KJ in die Flüssigkeit gelangen und rechnet das aufgenommene Jod in HJ um und drückt ferner beide Mengen zusammen in Molekülen aus, die auf 1 Atom Sb kommen, so ergibt sich ein Wert, der zwischen 5 und 3 Mol. KJ + HJ liegt. Z. B., es wurden 10 ccm $SbCl_3$-Lösung angewandt, die 0.0596 Sb enthalten und zum völligen Umsatz 9.92 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung gebrauchen. Die $SbCl_3$-Lösung wurde also mit 7.5 ccm HCl, insgesamt demnach mit 10 ccm, versetzt, dann mit 9.92 $^1/_{10}$-norm. Jodlösung und Wasser auf 100 ccm verdünnt in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Gefäſse. Nach Verlauf von 10 Minuten wurde der Überschuſs von Jod rasch mit Thiosulfat zurücktitriert, wozu 1.18 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat genügten. Es waren demnach 8.74 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod oder 88.1 % Jod aufgenommen worden. In 100 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung sind nun 25 g KJ und in 9.92 ccm demnach 0.248 g. Ferner entsprechen 1000 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat 12.8 HJ und 8.74 ccm demnach 0.1118 HJ, Es waren demnach in der Flüssigkeit 0.248 g KJ und 0.1118 g HJ, bei einem Gehalt von 0.0596 g Sb. Hieraus würden sich für 1 Atom oder 120.2 g Sb 500.2 KJ und 225.6 HJ oder 3.01 Mol. KJ und 1.76 Mol. HJ berechnen. Der in Tabelle 9 für 10 ccm HCl und 2 Mol. Jod angegebene Wert muſs also demjenigen entsprechen, der bei Antimonsäure mit 10 ccm HCl und 4.77 Mol. KJ erhalten wird. Nach Tabelle 2 liefert nun die Antimonsäure in Gegenwart von 10 ccm HCl mit 4 Mol. KJ 8.96 % Jod und mit 6 Mol. KJ 14.3 % Jod, hieraus berechnet sich für 4.77 Mol. KJ der Wert 11.02 % Jod. Die Tabelle 9 für die Aufnahme von Jod durch $SbCl_3$-Lösung in Gegenwart von 10 ccm HCl ergibt 88.1 % aufgenommenes Jod oder 100—88.1 = 11.9 % unverbrauchtes Jod. Man sieht hieraus, daſs also die Werte gut übereinstimmen. In der folgenden Tabelle sind die unter anderen Bedingungen auf beiden Wegen gefundenen Werte zusammengestellt. Die Zahlen der 1. Vertikalreihe sind aus der Tabelle 2 über die Abhängigkeit der Jodmenge von der Kaliumjodidmenge durch Interpolation für die nach obigem Beispiel berechneten Jodkaliummengen erhalten worden. Die Werte der 2. Vertikalreihe enthalten die Prozente Jod, die von der $SbCl_3$-Lösung nicht aufgenommen wurden.

(S. Tabelle 10, S. 198.)

Man ersieht hieraus, daſs die gleichen Resultate auf 2 Wegen erhalten worden sind und daſs man es demnach mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun hat.

Tabelle 10.

KJ → / HCl ↓	4.77 Mol. − 3.01 „ I	4.77 Mol. − 3.01 „ II	6.67 Mol. − 5.01 „ I	6.67 Mol. − 5.01 „ II	8.54 Mol. − 7.01 „ I	8.54 Mol. − 7.01 „ II
10 ccm	11.02	11 9	16.5	17.2	22.94	23.3
15	33.2	34.1	43.9	45.6	57.1	57.5
20	60.7	62.2	75.8	79.8	89.07	87.1
25	78.7	82.3	92.6	96.5		
30	89.3	92.8				

Der Reaktionsverlauf.

Die zwischen Antimonsäure und Jodwasserstoff sich abspielende Reaktion ist seither durch die Gleichung:

$$Sb_2O_5 + 4HJ \rightleftarrows Sb_2O_3 + 2H_2O + J_4 \qquad (I)$$

ausgedrückt worden, die auch genügt, wenn nur der Anfangs- und Endzustand der Reaktion seinen Ausdruck finden soll. Sie gibt indessen über den Verlauf der Reaktion keine Erklärung, die wir nunmehr an der Hand unseres Versuchsmateriales zu geben versuchen wollen. Die Gleichung (I) stellt einen Gleichgewichtszustand dar, der abhängig wäre von der Konzentration der Antimonsäure und der Jodwasserstoffsäure. Es mufs sich demnach durch Erhöhung des einen oder des anderen Körpers die Jodmenge vergröfsern. Durch die Erhöhung der HJ-Konzentration infolge eines gröfseren KJ-Zusatzes bei konstanter HCl-Menge wird ja auch eine vermehrte Jodabscheidung (Tabelle 2) erreicht. Wenn andererseits durch Vermehrung der HCl bei konstantem KJ-Gehalt ebenfalls mehr HJ gebildet würde, dann müfste in dem System noch ein zweites Gleichgewicht:

$$KJ + HCl \rightleftarrows KCl + HJ$$

von Einflufs auf den Effekt der Reaktion sein. Hiergegen spricht aber der Umstand, dafs die HCl schon von vornherein dem KJ gegenüber in solchem Überschufs vorhanden ist, der den Gleichgewichtszustand fast vollständig von links nach rechts verschiebt. Es kann deshalb eine Vermehrung der HCl eine grofse Wirkung in diesem Sinne nicht mehr äufsern. Weiterhin müfste beim Ersatz des KJ durch HJ eine gröfsere Jodmenge erreicht werden,

was aber der Versuch nicht bestätigt. Ferner ist die Zunahme der Jodmenge von der Vergröſserung der HCl-Menge in anderer Weise abhängig als von der KJ-Menge. Wenn durch beide dieselbe Wirkung, nämlich die Vermehrung des HJ, hervorgebracht würde, so müſste in beiden Fällen die Jodzunahme analog erfolgen. Schlieſslich kann auch die HCl zum Teil durch ihre Salze ersetzt werden. Es müssen demnach bei der Reaktion noch andere Faktoren mitwirken. Da nun durch eine Vermehrung der HCl die abgeschiedene Jodmenge vergröſsert wird, ohne daſs eine Vermehrung des HJ eingetreten ist, muſs der HCl noch eine andere Funktion zukommen und diese kann sich nur auf die Dissoziation erstrecken. Eine solche Wirkung der Salzsäure wird die H- und die Cl-Ionen beeinflussen. Im ersteren Falle wird die Dissoziation des HJ zurückgedrängt, im zweiten Falle wird die Dissoziation des Antimonpentachlorids, das zweifellos in der salzsauren Flüssigkeit angenommen werden muſs, behindert. Wenn die erstere Wirkung angenommen wird, dann könnte das Gleichgewicht (I) doch noch in Berücksichtigung gezogen werden, indessen nur mit der Einschränkung, daſs die nicht dissoziierte Jodwasserstoffsäure an der Reaktion teilnimmt. Aber gegen einen Reduktionsvorgang und für eine Ionenreaktion sprechen folgende Tatsachen. Wenn Antimonsäure und Jodwasserstoff das Gleichgewicht bildeten, dann muſs durch Vermehrung des letzteren mehr Jod abgeschieden werden, aber die Jodmenge kann nicht proportional der Jodkaliummenge oder gar noch mehr zunehmen, wie dies der Versuch ergeben hat. Desgleichen nimmt die Jodabscheidung fast proportional der Antimonsäure zu, aber nach der Gleichung (I) müſste auch hier die Zunahme an Jod weit geringer sein. Ferner wird das Antimonpentachlorid durch andere Reduktionsmittel gar nicht so leicht reduziert. Während Jodwasserstoff innerhalb kurzer Zeit die Antimonsäure reduzieren sollte, braucht hierzu die schweflige Säure bei Siedetemperatur mehrere Stunden. Dahingegen wird in Gegenwart von Bromkalium die Antimonsäure durch schweflige Säure nach kurzem Kochen reduziert. Hauptsächlich auch die groſse Reaktionsgeschwindigkeit läſst eine Ionenreaktion vermuten. Es bleibt demnach als Wirkung der Salzsäure nur die Annahme einer Beeinflussung der Dissoziation des Antimonpentachlorids übrig. Im nicht dissoziierten Zustande haben die fünfwertigen Antimonhalogenverbindungen das Bestreben, in die dreiwertigen überzugehen, denn $SbCl_5$ zerfällt beim Destillieren zum Teil in Trichlorid und Chlor,

$SbBr_5$ gibt schon leichter sein Brom ab, da bereits beim Kochen seiner wässerigen Lösung etwas Brom abgespaltet wird, SbJ_5 scheint überhaupt noch nicht rein bekannt zu sein, da es sofort in Trijodid und Jod zerfällt. Jetzt ist auch erklärlich, warum die Antimonsäure in salzsaurer Lösung durch schweflige Säure in Gegenwart von Bromkalium rascher reduziert wird, als ohne diesen Zusatz. Das Pentachlorid spaltet eben bei 100° nur minimale Mengen von Chlor ab unter Bildung eines Gleichgewichtes. Wird in diesem System das Chlor durch schweflige Säure weggenommen, dann tritt von neuem Zerfall ein; da es aber nur geringe Mengen von Chlor sind, so dauert die Reduktion sehr lange. In Gegenwart von Bromkalium entsteht wahrscheinlich zum Teil Pentabromid oder Chlorobromid, das bei 100° schon wesentlich mehr Brom abgibt und infolgedessen in weit kürzerer Zeit reduziert wird. In dem nicht dissoziierten $SbCl_5$ sind 2 Chloratome leichter beweglich und nicht so fest gebunden, sie werden daher aus KJ Jod verdrängen unter Bildung von Antimonchlorojodid. Während nun der schwach positive Komplex $SbCl_3$ noch das stark elektronegative Cl festzuhalten vermag, ist dies bei dem weniger elektronegativen J nicht mehr der Fall, d. h., die Verbindung $SbCl_3J_2$ zerfällt in $SbCl_3$ und J_2. Im ionisierten Zustande sind dagegen die fünfwertigen Antimonverbindungen beständiger und geeignete Umstände werden die Bildung derselben begünstigen. Die Reaktion läfst sich demnach im Sinne folgender Gleichungen zusammenfassen:

$$SbCl_5 \rightleftarrows Sb + Cl_5$$

Gleichgewicht im dissoziierten Zustande,

$$SbCl_3.Cl_2 + 2KJ \rightleftarrows SbCl_3J_2 + 2KCl$$

Gleichgewicht im nicht dissoziierten Zustande.

$$SbCl_3J_2 \rightleftarrows SbCl_3 + J_2$$

An der Hand dieser Gleichungen sollen nun kurz die beobachteten Erscheinungen betrachtet werden.

Salzsäure wirkt auf das erste Gleichgewicht ein und drängt die Dissoziation zurück, wodurch das Gleichgewicht von rechts nach links verschoben wird, das zweite aber von links nach rechts. Jodkalium wirkt auf das zweite Gleichgewicht, denn durch Vermehrung desselben wird mehr von dem zerfallenden Chlorojodid gebildet, wodurch naturgemäfs auch das erste Gleichgewicht beeinflufst wird. Neutralsalze äufsern, wie die Salzsäure, die gleiche Wirkung auf

das erste Gleichgewicht. Die Verdünnung mit Wasser begünstigt die Dissoziation, wodurch das erste Gleichgewicht von links nach rechts, das zweite von rechts nach links verschoben wird. Die Rückbildung von $SbCl_5$ unter diesen Umständen ist leicht erklärlich, da im dissoziierten Zustande die Jodionen stärker sind als die Chlorionen. Durch Weinsäure werden komplexe Salze gebildet, die mit Jodkalium nicht im Sinne der Antimonsäure reagieren und deren Bildung erst durch erhöhten Zusatz von Salzsäure aufgehoben wird. Da der Dissoziationsgrad bei geringen Mengen von Antimonsäure wenig abhängig ist von der Konzentration, so kann die Jodabscheidung proportional der Antimonsäure zunehmen. Da ferner das zweite Gleichgewicht von links nach rechts bis zu ca. 95% vor sich geht, wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, so kann die Jodabscheidung auch proportional der Jodkaliummenge zunehmen.

Darmstadt, Techn. Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1908.

Die titrimetrische Bestimmung des Antimons.

Von

A. Kolb und R. Formhals.

Die Resultate unserer Untersuchung, über die wir in der vorausgehenden Mitteilung berichteten, lassen erkennen, daſs die Reaktion zwischen Antimonsäure und Kaliumjodid in Gegenwart von Salzsäure unter gewissen Bedingungen eine vollständige ist und demnach zu einer titrimetrischen Bestimmung sowohl der Antimonsäure als auch anderer Antimonverbindungen dienen kann. Bevor wir jedoch das Verfahren beschreiben, soll ein Wort zu der bereits zitierten Arbeit von L. A. Youtz[1] erwähnt werden, dessen Resultate wir in bezug auf die Ergebnisse unserer Untersuchung nachzuprüfen hatten. Als Ausgangsmaterial diente metallisches Antimon von Kahlbaum. Beim Auflösen wurde entweder nach der von Youtz angegebenen Methode verfahren, indem eine kleine Menge von 0.1—0.2 g in Salpeter-Salzsäure gelöst und dann auf 50 ccm Gesamtvolumen, d. h. bis zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure, eingedampft wurde, oder es wurde eine gröſsere Menge Antimon nach Henz[2] in Brom-Salzsäure gelöst und nach der Verdünnung auf ein bestimmtes Volum ein aliquoter Teil zur Bestimmung benutzt. Die letztere Methode bewährte sich sehr gut und ist der ersteren entschieden vorzuziehen, da hier die Bildung von Oxychloriden ausgeschlossen erscheint. Die Bedingungen, die Youtz angibt, sind folgende: 0.2—0.25 g Antimon werden in Salz-Salpetersäure oder Kaliumchlorat-Salzsäure oder beiden gelöst, die Lösung auf 50 ccm eingedampft und nach Zusatz von 15—20 ccm Salzsäure soweit mit Wasser verdünnt, daſs das Gesamtvolum 600 bis 700 ccm beträgt. Nach Zusatz von 3 g KJ soll alsdann das

[1] *Z. anorg. Chem.* **37**, 337.

[2] *Z. anorg. Chem.* **37**, 1.

ausgeschiedene Jod titriert werden. Nach unserer Ansicht ist die Menge des Antimons ohne Bedeutung, am bequemsten arbeitet man allerdings mit 0.1—0.15 g, weil dies einem Verbrauch von 20—25 ccm $^1/_{10}$ norm.-Thiosulfat entspricht. Aber warum ein Flüssigkeitsvolum von 600—700 ccm gewählt wurde, ist nicht einzusehen, da doch in einem solchen Quantum unmöglich eine genügend rasche Titration ausführbar ist. Die gleiche HCl-Konzentration konnte doch mit den restierenden 50 ccm bei entsprechend geringerer Verdünnung erreicht werden. Aber selbst die angegebene Salzsäure- und Jodkaliumkonzentration kann nach unseren Beobachtungen in der vorausgehenden Untersuchung nicht genügen, denn in 600—700 ccm der Lösung waren 50 ccm HCl von 20 % und 15—20 ccm HCl von im besten Falle 38 %, die zusammen 70 ccm HCl von 25 % entsprechen, und ferner 3 g KJ enthalten. Auf 100 ccm kommen demnach 10—12 ccm HCl von 25 % und ca. 0.5 g KJ. Nach unserer Tabelle 1 werden unter diesen Umständen nur 40—50 % der theoretischen Jodmenge erhalten. Wenn Youtz trotzdem fast den theoretischen Endwert erreichte, so kann dies nur durch langsameres Titrieren bei dem grofsen Flüssigkeitsquantum erklärt werden, denn durch die ständige Wegnahme des Jods geht die Reaktion stets weiter und kann schliefslich auch zum Ende kommen. Ferner bemerkt Youtz, dafs aus einem konzentrierten Jodkalium-Salzsäuregemisch durch den atmosphärischen Sauerstoff Jod abgeschieden wird. Diese Menge ist indessen sehr gering und kann bei kurzer Einwirkungsdauer vernachlässigt werden. Hingegen steigt dieser Wert zu einer nicht mehr zu vernachlässigenden Höhe[1] an, sobald das fragliche Gemisch bereits freies Jod enthält, wefshalb wir auch stets luftfreie Lösungen verwendeten.

Versuchsbedingungen für die Titration der Antimonsäure.

Bei der Titration ist eigentlich nur auf eine genügende Salzsäure- und Jodkaliumkonzentration zu achten und es hat sich am besten eine solche von 20—25 ccm HCl, D 1.125, und 0.5—1.0 g KJ in 100 ccm Gesamtvolum ohne Rücksicht auf die Antimonsäuremenge bewährt. Sodann ist jedenfalls durch Einleiten von Kohlendioxyd die Salzsäure und das Wasser von atmosphärischem Sauerstoff zu befreien. Ferner ist es empfehlenswert, die Flasche, in der die Reaktion vor sich geht, mit Kohlendioxyd zu füllen.

[1] *Z. angew. Chem.* 17, S. 1885.

Wir haben zur Lösung des Antimons zunächst die berechnete Menge HCl hinzugefügt, dann verdünnt, mit der nötigen Menge KJ versetzt und das freie Jod bestimmt, indem wir zunächst ohne Indikator und erst gegen das Ende in Gegenwart von Stärke titrierten.

I. Antimon wurde in Königswasser gelöst, auf 50 ccm verdampft, mit Wasser auf 200 ccm verdünnt, mit 2—3 g KJ versetzt und nach 10 Minuten titriert.

Angew.: 0.1661 g Sb. Gef.: 0.1644 g Sb = 98.98 %.
„ 0.1182 g Sb. „ 0.1169 g Sb = 98.92 %.

Es ergaben sich also dieselben Werte, wie sie Youtz erhalten hat, d. h. ein Defizit von 1 %. Da wir nun bei unseren bisherigen Titrationen eine derartige Differenz nicht konstatierten, so konnte der Fehler nur in der Oxydationsmethode des Antimons zu suchen sein. Unsere Ansicht, dafs das Antimon in der erhaltenen Lösung nicht vollständig als Pentachlorid enthalten ist, erhielt eine gewisse Bestätigung durch folgende Beobachtung. Versetzt man nämlich eine solche Lösung mit Ammonsulfid und Ammoniak, dann löst sich das anfangs gefällte Antimonsulfid bis auf einen geringen grauen Niederschlag wieder auf. Der gleiche Niederschlag ist auch von Henz[1] beobachtet und für ein Oxysulfid erklärt worden. Dieser Körper ist in Salzsäure unlöslich, wird aber nach der Behandlung mit Ammonsulfid darin löslich. Der Niederschlag beweist aber, dafs sich in der Lösung wahrscheinlich Oxychloride befanden, die sich mit Jodkalium nicht umsetzten und so die Differenz von 1 % veranlafsten. Diese Verbindung tritt in den mit Bromsalzsäure bewirkten Lösungen des Antimons nicht auf. Die Bildung von Oxychloriden läfst sich auch direkt beobachten, wenn man die Königswasserlösung statt auf freier Flamme auf dem Wasserbade in einer Glasschale verdampft, wobei sich selbst in Gegenwart von viel Salzsäure ein an der Glaswand festhaftender Niederschlag absetzt, der indessen erst beim Trocknen der Schale sichtbar wird. Dieser Niederschlag löst sich nicht in konzentrierter Salzsäure, aber, wenn auch schwer, in konzentrierter Kalilauge. Hiermit war nun ein Weg angedeutet, um die Oxychloride bei der Reaktion auszuschalten. Das Verfahren bestand darin, dafs man nicht die Lösung direkt titrierte, sondern zuvor mit konzentrierter Kalilauge im Über-

[1] *Z. anorg. Chem.* 37, 1.

schufs kochte, hierauf wieder ansäuerte und dann titrierte. In der Tat wurde das Resultat gebessert.

II. Auflösung des Antimons wie bei I. Die erhaltenen 50 ccm wurden etwas verdünnt, sodann mit 20—25 g KHO stark alkalisch gemacht und gekocht. Nach dem Erkalten wurde neutralisiert und weiter mit soviel Salzsäure versetzt, dafs nach dem Verdünnen mit Wasser auf 400—500 ccm die Menge derselben dem Verhältnis von 20 ccm konzentrierter HCl auf 100 ccm Flüssigkeit entsprach. Hierauf wurde 3 g Jodkalium zugefügt und titriert.

Angew.: 0.1621 g Sb. Gef.: 0.1616 g Sb = 99.68 %.
„ 0.1694 g Sb. „ 0.1688 g Sb = 99.62 %.

Es verblieb also immer noch eine Differenz von 0.3 %, die jedoch auf einen Gehalt der Lösung an Antimonoxyd zurückgeführt werden mufs, was sich aus einer Titration mit Jod in Gegenwart von Bicarbonat ergab.

Ob nun dieser Oxydgehalt auf unvollständiger Oxydation oder einer Zersetzung beim Eindampfen beruht, sei hier unerörtert, wahrscheinlich liegt das letztere vor. Die völlige Oxydation konnte demnach am besten in alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd erwartet werden, was der Versuch auch bestätigte.

III. Die Vorbereitung erfolgte wie bei II., nur wurde die alkalische Lösung noch mit 3 %igem Peroxyd erwärmt.

Angew.: 0.1610 g Sb. Gef.: 0.1610 g Sb = 100 %.
„ 0.2183 g Sb. „ 0.2185 g Sb = 100.1 %.

Somit war also der theoretische Wert erreicht. An den Youtzschen Versuchen ist nur die konstante Differenz von 1 % merkwürdig. Dieser Verlust ist nämlich tatsächlich nicht ganz so konstant. Wenn man allerdings immer unter denselben Versuchsbedingungen arbeitet, hält er sich ziemlich konstant. Ändert man jedoch die Versuchsbedingungen, indem man z. B. mehrmals die Lösung mit Salzsäure eindampft, dann liefs sich der Verlust zwar verringern, aber nicht aufheben, denn er betrug immer noch 0.8 %. Andererseits hatten wir bei dieser Arbeitsweise auch zuweilen, je nach der Art des Eindampfens, gröfsere Verluste bis zu 2 und 3 %, die durch eine weitergehende Zersetzung des Pentachlorids in Oxychlorid bei dem wiederholten Eindampfen veranlafst waren. Letzteres trat dann in Form eines weifsen Niederschlages auf.

Oxydation des Antimonoxyds zu Antimonsäure.

In saurer Flüssigkeit liefs sich nach dem Vorausgehenden eine glatte Oxydation nicht erreichen, wir benutzten deshalb das Wasserstoffsuperoxyd, das der eine von uns bereits früher zu gleichem Zweck[1] anwandte. Hierbei ist in erster Linie notwendig, dafs die Lösung stark alkalisch ist, da saure Antimonlösungen meist Oxyverbindungen enthalten, die sich mit Kalilauge schwer umsetzen und sich auf diese Weise der Oxydation entziehen. Um nun das Antimon auf diese Weise zu bestimmen, gibt man die Lösung desselben, die natürlich keine Substanzen enthalten darf, welche Jod abzuscheiden vermögen, wie z. B. Nitrate, ferner auch keine Ammonsalze, weil dieselben z. T. in Nitrat und Nitrit verwandelt werden, in einem Erlenmeyerkolben, und setzt nun soviel Kaliumhydroxyd zu, dafs auf 100 ccm Flüssigkeit etwa 4 g KHO im Überschufs kommen. Zu dieser alkalischen Lösung fügt man genügend 3—5 $^0/_0$ iges Peroxyd und erhitzt zum Sieden, wobei ein Umschütteln nicht ratsam ist, da sonst leicht Überschäumen eintritt. Ist der Überschufs an Peroxyd zerstört, was leicht am Aufhören der Gasentwickelung zu beobachten ist, kocht man noch kurze Zeit. Sind grofse Mengen von Trioxyd zu oxydieren, dann ist es zweckmäfsig nach kurzem Abkühlen nochmals mit Peroxyd zu behandeln. Die oxydierte Lösung wird dann mit ausgekochtem Wasser auf ein bestimmtes Volum verdünnt. An Stelle von Peroxyd läfst sich zwar auch Natriumperoxyd verwenden, ohne damit aber einen Vorteil zu erreichen. Liegt das Antimon, wie z. B. bei Trennungen, als Sulfid vor, so läfst sich auch das gleiche Verfahren mit einer kleinen Modifikation anwenden. Man sammelt das Sulfid auf einem gehärteten Filter, spült denselben nach dem Durchstofsen des Filters in einen grofsen Erlenmeyerkolben und löst die letzten Reste auf dem Filter mit etwas verdünnter Kalilauge. Der gesamte Niederschlag wird jetzt mit verdünnter, etwa $^1/_{10}$ norm.-Kalilauge gelöst und nach schwachem Erwärmen so lange mit Peroxyd versetzt, bis die anfangs gelbwerdende Lösung wieder farblos geworden ist und nach erneutem Zusatz farblos bleibt. Jetzt wird die Flüssigkeit aufgekocht. Nach kurzem Abkühlen fügt man auf je 100 ccm Flüssigkeit etwa 4 g KHO hinzu und behandelt nochmals mit etwas Peroxyd. Hierauf läfst man abkühlen und verdünnt auf ein bestimmtes Volum. Verwendet man keine gehärteten Filter, dann

[1] *Z. angew. Chem.* **16**, 1034.

lösen sich in der heifsen Lauge einige Papierfasern, die sich später beim Abkühlen wieder ausscheiden und die Flüssigkeit trüben. Das geschilderte Verfahren der doppelten Oxydation in verdünnt alkalischer und konzentriert alkalischer Lösung hat sich aus unseren Beobachtungen ergeben. Oxydiert man nämlich das Sulfid sofort in stark alkalischer Lösung, so erhält man nur 70—80 % Sb, wahrscheinlich infolge ungenügender Oxydation des Schwefels. Oxydiert man nur in schwach alkalischer Lösung, dann erhält man nur 98—99 % Sb, wahrscheinlich infolge ungenügender Zersetzung der Oxysulfide.

Zur Titration der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Antimonsäurelösung verfährt man am besten wie folgt: In eine mit Kohlendioxyd gefüllte Stöpselflasche mifst man die Lösung der Antimonsäure und fügt hierzu auf einmal soviel luftfreie Salzsäure, D 1.125, dafs in 100 ccm Flüssigkeit 20 ccm der Säure enthalten sind. Wenn die Antimonsäurelösung alkalisch ist, dann mufs dem Alkaligehalt entsprechend mehr Säure zugefügt werden. Man erhält sofort oder nach wenigen Minuten eine klare Lösung, zu der man soviel Kaliumjodid hinzufügt, dafs in 100 ccm Flüfsigkeit etwa 1 bis 1.5 g enthalten sind. Nach Verlauf von 10 Minuten titriert man mit Thiosulfat zunächst bis zur Gelbfärbung und dann in Gegenwart einer Auflösung von löslicher Stärke zu Ende. Aus dem Verbrauch an Thiosulfat wird das Antimon nach der Formel: 1000 ccm $^1/_{10}$ norm.-Thiosulfat = 6.01 g Sb berechnet.

Analyse: Metallisches Antimon, Kahlbaum, wurde in Königswasser oder Bromsalzsäure gelöst, die Lösung zur Entfernung der Salpetersäure oder des Broms eingedampft und dann auf ein bestimmtes Volum verdünnt. Ein abgemessener Teil dieser Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Sulfid in oben erwähnter Weise zu Antimonsäure oxydiert und letztere mit Jodkalium und Salzsäure zersetzt.

Angew.: 0.2183 g Sb. Gef.: 0.2182 g Sb = 99.95 %.
„ 0.1846 g Sb. „ 0.1844 g Sb = 99.89 %.

Analyse von Brechweinstein:

Gewichtsanalytisch, gefunden: 36.87 % Sb.

Durch Titration mit Jod in Gegenwart von Bicarbonat, gefunden: 36.96 % Sb.

Als Sulfid gefällt, letzteres mit H_2O_2 oxydiert und die erhaltene Antimonsäure bestimmt, gefunden: 36.89 % Sb.

Die maſsanalytische Bestimmung der Antimonsäure auf dem angegebenen Wege bietet demnach, wie aus den Analysen ersichtlich, keine Schwierigkeit. Zum Schluſs seien nochmals kurz die einzelnen Operationen hierzu erwähnt, wobei der denkbar weiteste Weg eingehalten werden soll:

1. Lösen des Antimons oder seiner Verbindungen in Königswasser oder Bromsalzsäure und Verdampfen der Salpetersäure oder des Broms.

2. Verdünnen der Lösung auf ein bestimmtes Volum und in einem Teil der Lösung des Antimon mit Schwefelwasserstoff fällen, eventuell mit Ammonsulfid trennen.

3. Lösen des Antimonsulfids in verdünnter Kalilauge.

4. Oxydation des Sulfids in schwach alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd.

5. Nochmalige Oxydation in stark alkalischer Flüssigkeit.

6. Ansäuern der Lösung mit soviel Salzsäure, daſs in 100 ccm Flüssigkeit ca. 20 ccm freie Salzsäure enthalten sind.

7. Zusatz von 1—1.5 g Kaliumjodid für je 100 ccm Flüssigkeit.

8. Titrieren des abgeschiedenen Jods.

9. Anwendung luftfreien Wassers und ebensolcher Salzsäure.

Selbstredend läſst sich diese Reihe von Operationen verkürzen, wenn die Voraussetzungen günstiger sind.

Darmstadt, Techn. Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1908.

Der Dampfdruck des Schwefels bei niederen Temperaturen.

Von

OTTO RUFF und HUGO GRAF.

HIPPOLYT GRÜNER hat in der Zeitschrift für anorganische Chemie (Band 56, S. 145) eine Reihe von Dampfdruckwerten für Schwefel zwischen 50 und 120° mitgeteilt, die er auf dynamischem Wege unter Verwendung von Wasserstoff bzw. Kohlensäure oder Luft als indifferente Gase ermittelte. Die Zahlen weichen so erheblich von denjenigen ab, die wir wohl ziemlich gleichzeitig nach einem ähnlichen Verfahren bestimmten und in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft[1] mitgeteilt haben, dafs uns eine Kritik der beiderseitigen Zahlen erforderlich erscheint; sie zu ergänzen haben wir noch einige weitere Dampfdruckbestimmungen, und zwar bei 50° und bei 0° ausgeführt, wobei wir zur möglichst vollkommenen Kondensation des Schwefeldampfes das indifferente Gas bis auf minus 185° abkühlten.

Die Dampfdruckwerte von GRÜNER sind durchweg niedriger als die unseren, und zwar bei 80° um etwa 60%, bei 100° um etwa 15% und bei 110° um etwa 20%. Die Ursachen dieser Differenzen sind in der Verschiedenheit der Apparatur und Einzelheiten der Arbeitsweise begründet, wie sich durch einen Vergleich beider leicht ergibt.

Die Sättigung des indifferenten Gases erreichten wir durch Hindurchleiten desselben durch sieben mit Schwefel gefüllte Waschflaschen, an deren letzte sich noch im Inneren des Bades das Zuleitungsrohr zu der Vorlage, in der der Schwefeldampf wieder niedergeschlagen werden sollte, anschlofs. GRÜNER verwandte ein einziges mit Schwefel gefülltes U-Rohr, an das anscheinend erst aufserhalb des Bades das Kondensationsrohr angesetzt war. Wir hatten zu

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40**, 4199.

Anfang unserer Versuche bei ähnlicher Anordnung der Apparate in dem kurzen Stück des aus dem Bade herausragenden Rohres der Sättigungsapparatur Ansätze von Schwefel beobachtet und uns durch dieses veranlafst gesehen, unsere Kondensation noch innerhalb des Bades an den Sättigungsapparat anzuschliefsen.

Die Kondensation des Schwefeldampfes aus dem damit gesättigten indifferenten Gas bewerkstelligte Grüner an den kalten Wänden eines 20 bis 25 cm langen und 1.5 cm weiten geraden Rohres, welches in seinem wärmsten Teil 40° und in seinem kälteren 30° warm war und bestimmte dessen Menge, indem er den kondensierten Schwefel aus dem Rohr durch Erhitzen entfernte und das Rohr selbst wieder zurückwog. Wir fingen den Schwefel in einer dauernd auf 0° gekühlten Vorlage von 150 ccm Inhalt auf, in welche das Gas durch ein 25 cm langes Einlafsrohr eintrat, um aus deren Grund durch ein 20 cm langes Rohr wieder auszutreten. Auch bestimmten wir die niedergeschlagene Schwefelmenge nicht durch Ermittelung des Gewichtsverlustes, sondern durch Oxydation des Schwefels mit Bromwasser und Wiegen als Bariumsulfat.

Wenn man bedenkt, wie schwer es ist, sehr geringe Mengen selbst fester Verunreinigungen aus Gasströmen vollständig niederzuschlagen, und dafs dieses nur dann gelingt, wenn man die Geschwindigkeit des Gasstromes vorübergehend stark verlangsamt oder indem man durch Hinzubringen fremder leicht kondensierbarer Gase in gröfseren Mengen wie z. B. Wasserdampf und Verdichten dieser die Verunreinigung mit niederreifst, so leuchtet es ohne weiteres ein, dafs bei dem Verfahren Grüners die aus dem Gasstrom wirklich niedergeschlagenen Schwefelmengen unter allen Umständen kleiner sein mufsten, als bei dem unseren, um so kleiner, je geringer die überhaupt kondensierbaren Schwefelmengen waren oder auch, je geringer die Temperaturunterschiede des Dampfes und des Auslafsrohres waren, in dem der Schwefeldampf kondensiert werden sollte.

Wenn daher Grüner annimmt, dafs die möglichen Schwefelverluste bei seiner Arbeitsweise nicht gröfser sein konnten, als dem Dampfdruck des Schwefels bei 30 bis 40° entspricht, den er auf 0.00001 mm schätzt, so ist dieses keinesfalls ganz richtig. Aber auch der Dampfdruck selbst für diese Temperatur ist in dieser Gröfse noch unrichtig angenommen, wie unsere eigenen nachstehend beschriebenen Dampfdruckbestimmungen zeigen; aus denselben läfst sich extrapolieren, dafs dieser Druck etwa 13 mal gröfser ist.

Für unsere neuen Dampfdruckbestimmungen bei 49.7 und 0° fand

der von uns früher beschriebene Apparat (l. c.) wieder Verwendung; als indifferentes Gas gebrauchten wir diesmal Wasserstoff; das mit Schwefeldampf gesättigte Gas wurde aber nicht blofs, wie bei den früheren Versuchen, in einer einzigen in Eis gekühlten Vorlage von der obenbeschriebenen Form kondensiert, sondern noch aufserdem in einer dahinter geschalteten ebensolchen, die sich in flüssiger Luft befand.

Der Wasserdampf wurde aus geaichten Gasometern in gemessener Menge entnommen, getrocknet und nach dem Austreten aus der Apparatur in einer Versuchsgasuhr erneut gemessen. Der Barometerstand wurde, wie bei den früheren Versuchen, durch ein Registrierbarometer dauernd aufgezeichnet. Das gemessene Gasvolum wurde unter Berücksichtigung seines Feuchtigkeitsgehaltes, seiner Temperatur und seines Druckes auf 0° und 760 mm Barometerstand reduziert.

Der in den beiden Vorlagen verdichtete Schwefel wurde in jeder Vorlage gesondert bestimmt.

Die ermittelten Zahlen folgen nachstehend:

Tabelle 1.

1 t in °	2 B in mm	3 Versuchsdauer in Stdn.	4 v in g	5 H_2 in g	6 H_2 in Mol.	7 S in g	8 S_8 in Mol.	9 $p \cdot S_8$ in mm
49.7	760.3	ca. 265	0.08	20.697	10.349	0.00118	0.00000461	0.00034
49.7	751	ca. 260	0.08	20.362	10.181	0.00130	0.00000508	0.000375
0	760.3	ca. 265	0.08	20.697	10.349	0.00047	0.00000184	0.000135
0	751	ca. 260	0.08	20.362	10.181	0.00046	0.00000181	0.000132

Hier ist t die Versuchstemperatur, B der mittlere Barometerstand während des Versuches, v die Gasgeschwindigkeit (ausgedrückt in der pro Stunde durch die Apparatur gegangenen Gasmenge in Grammen); die Spalten 5 und 6 enthalten die übergegangenen Wasserstoffmengen in Gramm und Molen, 7 und 8 die übergegangenen Schwefelmengen in Gramm und Molen, und zwar für 49.7° aus beiden Vorlagen zusammen bestimmt, für 0° nur aus der zweiten Vorlage, und 9 den aus 6 und 8 berechneten Patrialdruck des Schwefels in Millimetern.

Die für 0° gegebenen Werte sind nun aber mit den für 50° und mehr von uns ermittelten Werten nicht ohne weiteres vergleichbar; denn der in der flüssigen Luft niedergeschlagene Schwefeldampf entstammte nicht einem bei 0° mit Schwefeldampf gesättigten

Gasgemisch, sondern einem bei 50° gesättigten, das vorübergehend (ca. 7 bis 10 Min. lang) auf 0° abgekühlt worden war; die Werte enthalten also auch noch all denjenigen Schwefel, der in dieser Zeit nicht niedergeschlagen worden war.[1]

Unsere früher mitgeteilten Werte bis 100° sind nun um den jetzt für 0° mitgeteilten Betrag, d. h. 0.00013 mm, zu erhöhen. Wir geben die so geänderten zum Teil neu berechneten Werte in nachstehender Tabelle wieder, die in den von MATTHIES[2] ermittelten Zahlen von 241 bis 379.4°, in den von BODENSTEIN[3] ermittelten von 374 bis 444.53° und den von REGNAULT[4] mitgeteilten von 450 bis 570° befriedigende Ergänzung finden.

Tabelle 2.

Dampfdruck des Schwefels zwischen 50 und 210°.

t in °	$p \cdot S_8$ in mm	t in °	$p \cdot S_8$ in mm
49.7	0.00034	132.2	0.079
78.3	0.0023	133.1	0.088
89	0.0057	141	0.131
99.3	0.0089	147	0.192
104	0.0115	157	0.332
110.8	0.0200	162	0.403
114.5	0.0285	172	0.629
123.8	0.0535	189.5	1.38
131.9	0.081	211.3	3.14

[1] Es ist dieses der weitaus gröfsere Teil, da eine Schätzung des wirklichen Dampfdrucks des Schwefels bei 0° aus unseren anderen Zahlen zu einem Druck von höchstens 0.000015 mm führt.

[2] *Physik. Zeitschr.* 7, 395. Die Werte von MATTHIES unter 240° sind nicht mehr genau (siehe *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40**, 4200).

[3] *Mem. de l'Acad.* **26**, 339.

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 118.

Danzig-Langfuhr, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der kgl. technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1908.

Umwandlungskonzentrationen I.

Von

F. Wirth.

Mit 4 Figuren im Text.

1. Allgemeiner Teil.

Umwandlung von Lanthanoxalat in Sulfat durch Schwefelsäure.

§ 1. Behandelt man ein Oxalat mit Schwefelsäure und verstärkt allmählich die Konzentration der Säure, so gelangt man zu einem Punkte, bei dem die Lösung in bezug auf Sulfat, welches sich bei der Zersetzung und Lösung des Oxalats in der Säure bildet, gesättigt ist, so daſs sich bei weiterer Einwirkung der Säure der Bodenkörper ändert und in Sulfat übergeht. Besitzt die Lösung einen hinreichend hohen Gehalt an freier Säure und ist nur wenig festes Oxalat als Bodenkörper vorhanden, so wird dieses ganz in Sulfat verwandelt. Die Umwandlung ist eine vollkommene und es tritt Gleichgewicht zwischen dem neugebildeten Bodenkörper, dem Sulfat und der überstehenden Flüssigkeit, welche aus Schwefelsäure, Oxalsäure und gelöstem Sulfat besteht, ein. Man kann die Umwandlung jedoch auch so leiten, daſs Sulfat und Oxalat gleichzeitig als Bodenkörper bestehen können.

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Umwandlungskonzentrationen, bei welchen sich Oxalate mit ihren Sulfaten im Gleichgewicht befinden und zwar wurden vorläufig die Umwandlungspunkte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der flüssigen Phase bestimmt, ohne Rücksicht darauf, welchen Einfluſs Druck und Temperatur darauf ausüben. Da es sich bei diesen Umwandlungen um sogenannte „kondensierte Systeme" handelt, ist es gleichgültig, bei welchem Drucke es behandelt wird, während eine Temperaturänderung selbstverständlich auch die Umwandlungspunkte verändert.

Zur Bestimmung und Charakterisierung der Umwandlungspunkte wurden Löslichkeitsversuche angestellt, weil man durch Feststellungen der Löslichkeiten ein klares Bild des ganzen Systems bekommt.

Bevor die speziellen experimentellen Beobachtungen über das Verhalten von Lanthanoxalat Schwefelsäure gegenüber angegeben werden, dürfte eine allgemeine Darstellung der Gleichgewichtsverhältnisse nach dem GIBBschen Phasengesetz am Platze sein.

§ 2. Behandelt man das System:

$$R^{II}(COO)_2 + H_2SO_4 = R^{II}SO_4 + (COOH)_2$$

für ein zweiwertiges Metall, so kann man zwei typische Fälle unterscheiden, je nachdem Oxalsäure als feste Phase und in der Lösung auftritt, oder sich nur in der flüssigen Phase des Systems vorfindet. Im folgenden ist nun auseinandergesetzt, welchen Einflufs das Vorhandensein und Fehlen der Oxalsäure als feste Phase auf die Bestimmung des Umwandlungspunktes und auf die Gleichgewichtsverhältnisse ausübt und wann dieser Körper überhaupt als feste Phase auftreten kann. Zunächst eine kurze Übersicht der möglichen Komponenten, Phasen und Freiheiten nach der Phasenregel und eine Diskutierung dieser Ergebnisse.

§ 3. System ohne Oxalsäure als Bodenkörper.

1. Das System hat an einem beliebigen Punkte (den Umwandlungspunkt ausgenommen) zwei Komponenten, nämlich Sulfat bzw. Oxalat und SO_3 bzw. C_2O_3. Ebenso hat es auch nur zwei Phasen, eine feste und die flüssige.

Nach der Phasenregel $F = n + 2 - r$ besitzt das System also drei Freiheiten:

a) Temperatur.
b) Konzentration von SO_3.
c) Konzentration von C_2O_3.

Dafs das System mit der Temperatur Änderungen erleidet, bedarf keiner weiteren Begründung; ferner kann das System bestehen bei einer Reihe von „SO_3"-Konzentrationen mit festgelegtem Oxalsäuregehalt und ebenso bei einer Reihe von Oxalsäurekonzentrationen bei festgelegtem Schwefelsäuregehalt. Wie später gezeigt werden soll, gibt es zwei Grenzkurven, zwischen denen die angegebene Konzentration variiert werden kann. Die Löslichkeitspunkte liegen in einer Ebene.

2. Das System hat beim Umwandlungspunkt drei Komponenten, Sulfat, Oxalat, SO_3 bzw. C_2O_3 und drei Phasen, nämlich zwei feste

und die flüssige Phase. Infolgedessen besitzt das System in diesem Falle nur zwei Freiheiten, einmal die Temperatur und dann die Konzentration von SO_3, wenn der Oxalsäuregehalt nicht festgelegt wird. Das System hat also, isotherm betrachtet, mehrere Umwandlungspunkte, die jedoch alle auf einer Kurve liegen müssen, da bei einem bestimmten Schwefelsäuregehalt der Gehalt an Oxalsäure festgelegt ist und somit die Zusammensetzung der flüssigen Phase eindeutig bestimmt ist.

Tritt Oxalsäure im System nicht als Bodenkörper auf, so ist auch kein wahres heterogenes Gleichgewicht vorhanden, da zu Erreichung eines solchen nach den Untersuchungen von GIBBS die Zahl der Phasen diejenige der Komponenten um eine Einheit übertreffen mufs. Infolgedessen kann der Umwandlungspunkt auch nur von einer Seite erreicht werden, was sich auch experimentell bestätigen läfst.

§ 4. **Das System mit Oxalsäure als Bodenkörper.**

1. Das System besitzt an einem beliebigen Punkte (den Umwandlungspunkt wieder ausgenommen) drei Komponenten, nämlich Oxalat bzw. Sulfat, SO_3 und C_2O_3. Ferner besitzt es drei Phasen, zwei feste und die flüssige Phase. Nach der Phasenregel ist das System also divariant. Bei isothermer Behandlung kann der Gehalt an SO_3-Ionen variiert werden, jedoch liegt dann der Oxalsäuregehalt fest. Zu einer SO_3-Konzentration gehört nur eine einzige Oxalsäurekonzentration; die Löslichkeitspunkte liegen alle in einer Kurve und nicht in einer Ebene.

2. Beim Umwandlungspunkte zählt das System ebenfalls drei Komponenten, nämlich Sulfat bzw. Oxalat, Schwefelsäure und Oxalsäure. Oxalat und Sulfat zählen zusammen nur als eine Komponente, weil sich die beiden Salze beim Umwandlungspunkte vertreten können und weil Sulfat nicht selbständig auftritt, sondern sich aus dem höheren „SO_4"-Gehalt der Säure berechnen läfst.[1] Das Nähere über diesen Vorgang soll jedoch erst weiter unten angegeben werden. Da ferner das System drei feste und die flüssige Phase besitzt, so hat es nach der Phasenregel nur eine Freiheit und dies

[1] Will man von der anderen Seite den U. P. erreichen, hat also anfangs Sulfat und Oxalsäure als Bodenkörper, so tritt umgekehrt Oxalat nicht in beliebiger Menge auf, sondern genau in einer der gelösten Oxalsäure entsprechenden Menge. Diese ist wieder abhängig von oer „SO_3"-Konzentration.



ist die Temperatur. Es liegt in diesem Falle ein monovariantes System vor und es herrscht bei diesem Umwandlungspunkte ein „vollständig heterogenes Gleichgewicht", da n-Komponenten zu $n+1$-Phasen zusammentreten.[1] Man kann den Umwandlungspunkt aus diesem Grunde von beiden Seiten her erreichen, er ist ein Tripelpunkt, denn in ihm hat die Umwandlungskurve, die Löslichkeitskurve von Oxalat in Schwefelsäure bei Gegenwart von fester Oxalsäure sowie die Löslichkeitskurve Sulfat in Schwefelsäure bei Gegenwart von Oxalsäure ihren Schnittpunkt.

§ 5. Bestimmung der Umwandlungspunkte bei Abwesenheit von Oxalsäure als fester Phase.

Ist das Oxalat in der Säure schwer löslich und besitzt das entstehende Sulfat eine verhältnismäſsig geringe Löslichkeit, dann wird bei der Übergangskonzentration Oxalsäure nicht als Bodenkörper auftreten können, wenn man das Oxalat mit immer stärkerer Schwefelsäure behandelt. Bei diesen analytischen Verhältnissen, welche man vorzugsweise bei den seltenen Erden sowie bei Elementen, welche den Erden nahestehen, antrifft, wird die Löslichkeitskurve der Oxalsäure nicht überschritten und das gelöste Salz kann die Löslichkeit der Oxalsäure nicht soweit herabdrücken, daſs dieselbe als Bodenkörper auftritt. Zur Bestimmung der Umwandlungspunkte, welche nach dem in § 3 Angegebenen auf einer Kurve liegen, gibt man zu festem Oxalat Schwefelsäure, welche einen so hohen SO_3-Gehalt besitzt, daſs das Oxalat in der Säure nicht mehr Bodenkörper bilden kann. Zuerst wird die Schwefelsäure sich mit dem gelösten Oxalat übersättigen und zwar wird sie an Sulfat übersättigt sein. Indem sich dieses langsam abscheidet, wird die Flüssigkeit an SO_3-Ionen ärmer und die Zersetzung des Oxalats und die Abscheidung des Sulfats wird solange vor sich gehen, bis beide Körper mit der überstehenden Flüssigkeit im Gleichgewicht sind. Indem man die Stärke der Schwefelsäure variiert, bekommt man die sämtlichen Umwandlungspunkte. Sie alle liegen auf einer Kurve und diese Kurve hat zwei Grenzwerte. Der eine der beiden Grenzpunkte ist schwer auf direktem Wege zu bestimmen. Es ist dies der Punkt, an dem das Oxalat eben in Sulfat umgewandelt wird; in der Lösung darf nur soviel Oxalsäure vorhanden sein, als

[1] Siehe Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte. 1. Heft, 1907, S. 29.

dem gelösten Oxalat entspricht. Man wird ihn zweckmäfsig als Schnittpunkt der Löslichkeitskurve des Oxalats in Schwefelsäure mit der Umwandlungskurve ermitteln. Der andere Grenzwert ist der Umwandlungspunkt von Oxalat in Sulfat bei Gegenwart von fester Oxalsäure. Seine Bestimmung soll im folgenden Abschnitt behandelt werden.

§ 6. Bestimmung des Umwandlungspunktes bei Anwesenheit von Oxalsäure als feste Phase.

Oxalsäure wird immer dann als Bodenkörper im System auftreten, wenn das Oxalat so leicht löslich in Schwefelsäure ist, dafs die Löslichkeitskurve von Oxalsäure in Schwefelsäure vor der Umwandlung überschritten wird. Da diese Löslichkeit, wie wir unten sehen werden, mit steigender Konzentration der Säuren abnimmt, so wird die Möglichkeit dieses Schnittpunktes immer gröfser, je höher die Umwandlungskonzentration liegt. Dies ist z. B. der Fall bei der Umwandlung von Manganoxalat in Sulfat. Die Löslichkeitskurve von dem Oxalat in Schwefelsäure trifft noch vor der Umwandlung mit der Kurve: Manganoxalat, Schwefelsäure und gesättigte Oxalsäure zusammen und der Schnittpunkt dieser vereinigten Kurven mit der Löslichkeitskurve: Mangansulfat, Schwefelsäure und gesättigte Oxalsäure gibt die Umwandlungskonzentration.

Seine Bestimmung ist daher auch ziemlich einfach. Man ermittelt die ungefähre Umwandlungskonzentration[1] und gibt nun zu einer etwas konzentrierteren Säure soviel festes Oxalat, dafs es auch nach Einstellung der Umwandlungskonzentration als Bodenkörper vorhanden ist. Selbstverständlich kann man, um eine schnellere Einstellung des Gleichgewichtes zu erreichen, festes Sulfat und feste Oxalsäure zur Lösung geben, doch ist die Zugabe von Sulfat und Oxalsäure nicht notwendig, nur zweckmäfsig. Der Vorgang, welcher sich bis zur Erreichung des Gleichgewichtes abspielt, ist folgender. Die Schwefelsäure wird solange lösend auf das Oxalat einwirken, bis die Umwandlungskonzentration, bei der sich die drei festen Körper mit der Lösung im Gleichgewicht befinden, erreicht ist, vorausgesetzt, dafs genügend Oxalat als Bodenkörper vorhanden ist. Dabei wird sich die Lösung mit den Reaktionsprodukten allmählich

[1] Dies geschieht mit wenig Säure im Reagensrohr, die Reaktionsprodukte prüft man dann unter einem Mikroskop auf ihre Beschaffenheit.

sättigen und bei weiterer Einwirkung der Säure scheidet sich Sulfat und Oxalsäure ab.[1] Nach der Phasenregel ist die Zusammensetzung der überstehenden Flüssigkeit bei der Übergangskonzentration nur von der Temperatur abhängig und man mufs daher bei isothermer Behandlung des Systems zu vollständig gleich zusammengesetzten Lösungen gelangen, unabhängig davon, welche Konzentration die angewandte Schwefelsäure besitzt, wenn sie nur überhaupt an „SO_4"-Ionen reicher war, als zur Umwandlung nötig ist. Und dies ist auch der Fall.

Zwar wird um so mehr Oxalat in Aktion treten müssen, um den „SO_4"-Gehalt der Säure herabzudrücken, je konzentrierter dieselbe anfangs war, allein die Reaktionsprodukte des Oxalats mit der Säure, Sulfat und Oxalsäure sind bereits als feste Körper im System vorhanden und können deshalb das Gleichgewicht nicht stören, da dieses nach dem Phasengesetz von der Menge der einzelnen Phasen unabhängig ist.

Es gelingt demnach in diesem Falle leicht, den Umwandlungspunkt von Oxalat in Sulfat zu finden, und zur Kontrolle empfiehlt es sich, von der anderen Seite ebenfalls die Übergangskonzentration zu bestimmen, indem man auch die Löslichkeit des Sulfates in Schwefelsäure, welche mit Oxalsäure gesättigt ist, bestimmt. Der Schnittpunkt der beiden Löslichkeitskurven gibt dann ebenfalls die Zusammensetzung der Lösung bei der Umwandlung an.

§ 7. Um einen Anhaltspunkt dafür zu haben, ob Oxalsäure bei der Umwandlung als feste Phase auftritt, erschien es zweckmäfsig, zunächst die Löslichkeitskurve von Oxalsäure in Schwefelsäure zu bestimmen. Für die vorliegende Arbeit, welche sich nur mit Lanthan beschäftigt, hätte sich freilich diese Bestimmung erübrigt, da ich aber die Umwandlungen von Oxalaten anderer Erden und solcher Elemente, die analytisch oder ihrem Vorkommen nach den seltenen Erden nahestehen, bearbeiten will, rechtfertigt sich die Angabe der erhaltenen Resultate auch an dieser Stelle.

§ 8. Zunächst möchte ich noch angeben, auf welche Weise die Versuche ausgeführt wurden. 50—60 ccm der Flüssigkeit wurden mit genügend feingepulvertem Bodenkörper 8—10 Stunden geschüttelt, die Versuchsdauer bei Versuchen über den Umwandlungspunkt war natürlich weit höher bemessen und betrug bis zu einer Woche. Die Gefäfse

---

[1] Es bilden sich jedoch nach meiner Beobachtung sehr leicht übersättigte Lösungen und die Einstellung des Gleichgewichtes nimmt geraume Zeit in Anspruch.

wurde in einem grofsen 500 l fassenden Thermostaten geschüttelt, die Temperatur betrug 25° und konnte bis zu $^1/_{10}$° konstant gehalten werden. Nachdem man hinreichend lange Zeit absetzen liefs, wurde die Flüssigkeit mit einer Filtrationspipette abgenommen und unmittelbar darauf die Bestimmungen vorgenommen.

§ 9. Nachstehende Tabelle enthält die erhaltenen Resultate.

Tabelle 1.

Löslichkeit von Oxalsäure in Schwefelsäure bei 25°.

Nr. des Versuches	I	II		III		IV		V
	Versuchs-anordnung	In 100 g Flüssigkeit sind enthalten:		In 1000 g Flüssigkeit sind enthalten:		Im Liter sind enthalten:		Spez. Gew.
		SO_3 g	$(COOH)_2$ g	g-Mol SO_3	g-Mol $(COOH)_2$	g-Mol SO_3	g-Mol $(COOH)_2$	
1	feste Oxals. und Wasser	—	10.23	—	1.134	—	1.19	1.047
2	H_2SO_4 $^1/_1$ *n*	2.98	8.03	0.367	0.892	0.39	0.95	1.064
3	H_2SO_4 2.39 *n*	7.30	6.02	0.91	0.668	1.04	0.735	1.14
4	H_2SO_4 4.36 *n*	12.57	4.26	1.57	0.472	1.8	0.543	1.146
5	H_2SO_4 4.85 *n*	14	3.92	1.75	0.432	2.02	0.49	1.157
6	H_2SO_4 5.67 *n*	16.44	3.51	2.05	0.39	2.375	0.46	1.177
7	H_2SO_4 6.45 *n*	17.84	3.12	2.23	0.346	2.72	0.445	1.22
8	H_2SO_4 8.9 *n*	25.92	2.37	3.24	0.263	4.15	0.337	1.28

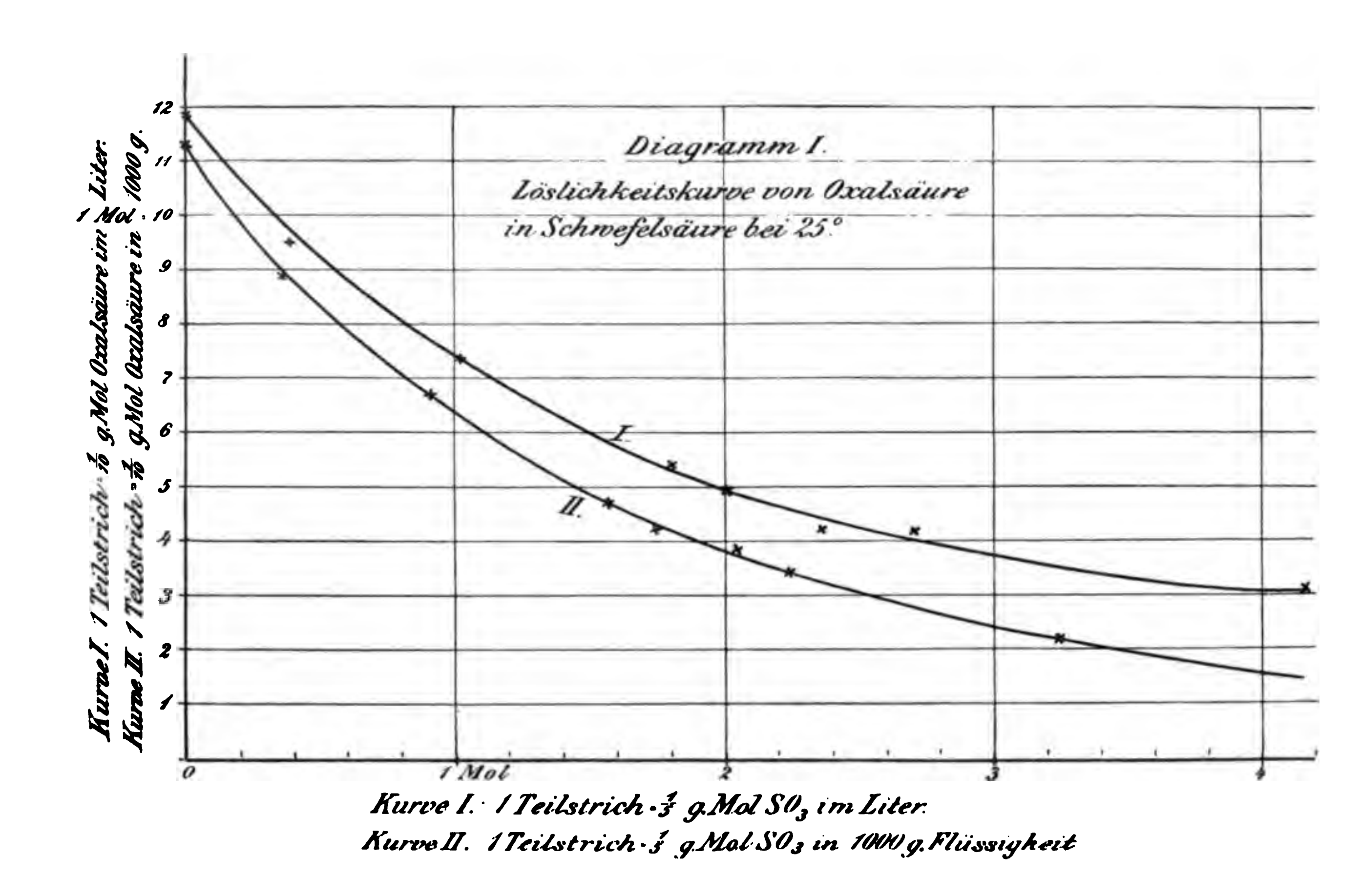
Die in Kolonnen III und IV stehenden Werte sind in Diagramm 1 eingetragen. Aus der Löslichkeitskurve ersieht man, dafs die Löslichkeit von Oxalsäure in Schwefelsäure anfangs stark abnimmt, dafs sich aber die Kurve bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen immer mehr verflacht.

Die Versuchsdauer der einzelnen Löslichkeitsbestimmungen betrug 2—3 Tage, nur Versuch 8 wurde über eine Woche ausgedehnt, damit sich das Gleichgewicht sicher einstellen sollte und damit sich etwaige Störungen desselben leichter bemerkbar machen konnten.

Freilich verändern die gelösten Salze die Löslichkeit von Oxalsäure mehr oder weniger stark, doch gibt die Kurve die Möglichkeit, sich über die Frage, ob Oxalsäure als Bodenkörper auftreten kann, wenigstens annähernd orientieren zu können.

§ 10. Bestimmung der Umwandlungspunkte von Lanthanoxalat in Sulfat durch Schwefelsäure bei 25°.

Die Umwandlungspunkte wurden auf dem bereits angegebenen Wege ermittelt und mehrere Löslichkeitskurven bestimmt, um ein


Diagramm I.
Löslichkeitskurve von Oxalsäure
in Schwefelsäure bei 25°
I.
II.
0
1 Mol
2
3
4
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
Kurve I. 1 Teilstrich = 1/10 g.Mol Oxalsäure im Liter.
Kurve II. 1 Teilstrich = 1/10 g.Mol Oxalsäure in 1000 g.
1 Mol : 10
Kurve I: 1 Teilstrich = 1/3 g.Mol SO3 im Liter.
Kurve II. 1 Teilstrich = 1/3 g.Mol SO3 in 1000 g. Flüssigkeit

möglichst genaues Bild von dem Vorgange zu gewinnen. Zunächst wurde die Löslichkeitskurve von Oxalat in Schwefelsäure,[1] die von O. Hauser und dem Verfasser bereits bestimmt wurde, bis zum Umwandlungspunkt vervollständigt. Stärkere Säuren ergaben dann die Umwandlungspunkte; Bodenkörper war Oxalat und Sulfat, wovon man sich sowohl durch Reaktion als durch die mikroskopische Untersuchung desselben überzeugte. Der eine Grenzwert der Umwandlungspunkte, bei dem auch Oxalsäure als fester Bodenkörper auftritt, wurde zweimal bestimmt und übereinstimmende Resultate erhalten. Zur Kontrolle dieses Punktes wurde ferner die Löslichkeit von Lanthansulfat und Oxalat in Schwefelsäure bestimmt und zwar in Gegenwart von fester Oxalsäure. Diese beiden Löslichkeitskurven müssen sich ebenfalls in Punkt 0 mit der Umwandlungskurve schneiden.

Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 und 3 enthalten, die Versuchsanordnung habe ich weggelassen, weil ich bei einigen Bestimmungen genötigt war, die Flüssigkeit mit etwas Wasser zu verdünnen oder den Säuregehalt zu verstärken, besonders bei Bestimmung der Umwandlungspunkte selbst.

Tabelle 2.

A. Löslichkeit von Lanthanoxalat in Schwefelsäure bei 25°.

Nr. des Versuches	Bodenkörper	In 100 g Flüssigkeit sind enthalten g C_2O_3	SO_3	La_2O_3	In 1000 g Flüssigkeit sind enthalten g-Mole $C_2O_3 \times 10$	SO_3	$La_2O_3 \times 100$	Spez. Gew.
1	Oxalat	0.32	7.21	0.47	0.445	0.9	1.443	—
2	—	0.373	8.81	0.548	0.518	1.1	1.68	—
3	—	0.497	10.79	0.73	0.691	1.358	2.24	—
4	—	0.545	14.52	0.823	0.757	1.81	2.524	—
B. Löslichkeit von Lanthanoxalat in Schwefelsäure bei Gegenwart von fester Oxalsäure. (Temp. = 25°.)								
5	Oxalat und Oxalsäure	6.004	5.14	0.002	8.338	0.64	0.006	1.078
6	„	3.202	14.3	0.077	4.45	1.79	0.238	1.207
7	„	2.37	19.07	0.298	3.29	2.38	0.914	1.215
C. Löslichkeit von Lanthansulfat in Schwefelsäure bei Gegenwart von fester Oxalsäure.								
8	Sulfat und Oxalsäure	2.20	20	0.345	3.06	2.5	1.058	1.225
9	„	2.14	21.89	0.27	2.9	2.73	0.83	1.26
10	„	1.85	25.23	0.24	2.57	3.15	0.73	1.303

Versuchsnummer 1, 2 u. 3 sind bereits von O. Hauser und dem Verfasser bestimmt worden. (*Zeitschr. analyt. Chem.* 1908.)

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* 1908.

Tabelle 3.

Bestimmung der Umwandlungspunkte bei 25°.

Nr. des Versuches	Bodenkörper	In 100 g Flüssigkeit sind enthalten g			In 1000 g Flüssigkeit sind enthalten g-Mole			Spez. Gew.
		C_2O_3	SO_3	La_2O_3	C_2O_3 ×10	SO_3	La_2O_3 ×100	
11	Oxalat und Sulfat	0.84	16.43	0.749	1.16	2.04	2.3	1.173
12	„	0.90	16.50	0.73	1.26	2.06	2.22	1.182
13	„	1.44	17.98	0.58	2	2.24	1.74	1.2
14	Oxalat, Sulfat u. Oxalsäure	2.23	19.82	0.36	3.1	2.47	1.11	1.23

Die Resultate von Tabelle 2 und 3 wurden in zwei Diagramme eingetragen und zwar die Zahlenwerte, welche sich auf Gramm-Mole beziehen. Diagramm 2 enthält die Löslichkeitskurven, Diagramm 3 die Konzentrationskurven.

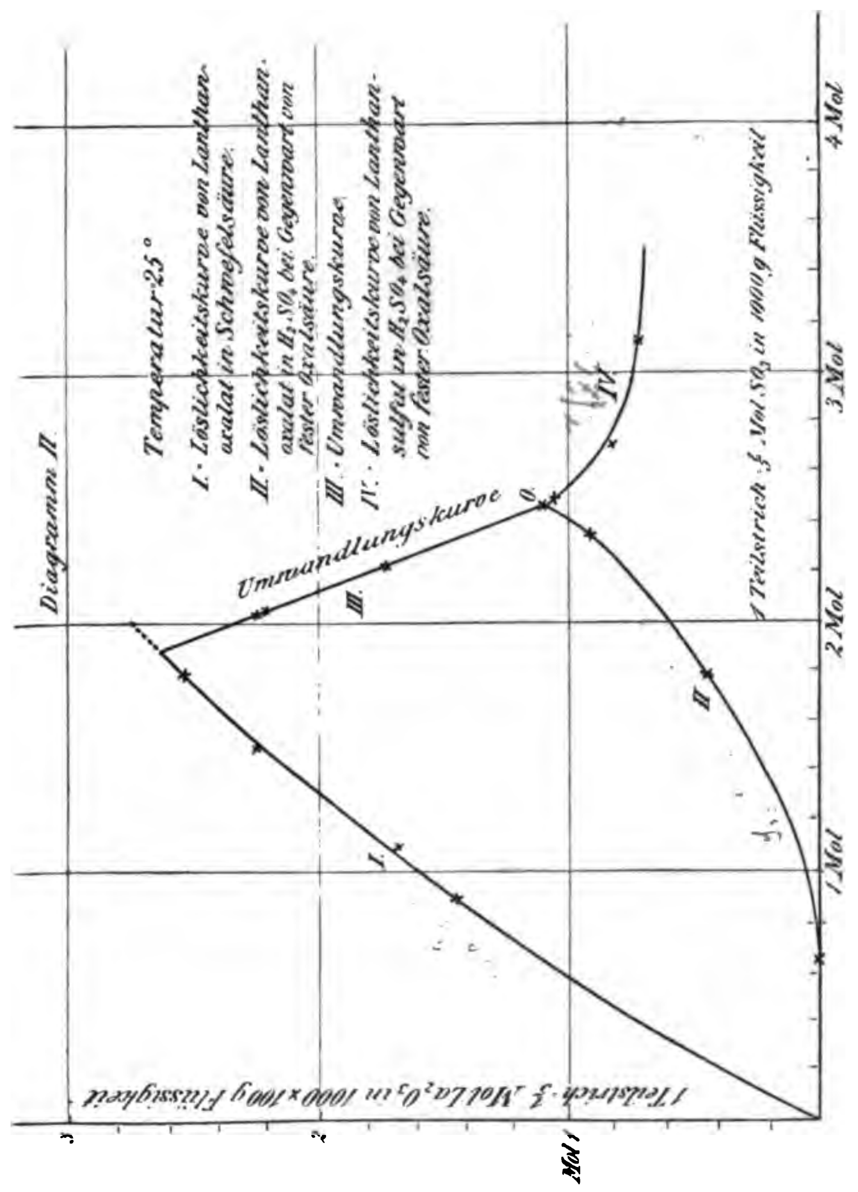
§ 11. Aus dem Löslichkeitsdiagramm ergibt sich, dafs die Umwandlung von Lanthanoxalat in Sulfat bei einer Schwefelsäure eintritt, welche 1.9 Mol SO_3 in 1000 g enthält und dafs die Löslichkeit an diesem Punkte 2.64 Mol La_2O_3 in 1000·100 g Flüssigkeit beträgt.

An diesem Punkte hat das System seine gröfste Löslichkeit überhaupt erreicht. Nimmt man stärkere Schwefelsäure, so tritt Umwandlung in Sulfat ein und bei Anwesenheit von genügend Oxalat erhält man Lösungen, bei denen Oxalat und Sulfat nebeneinander existenzfähig sind. Dabei nimmt mit der Stärke der Säure die Löslichkeit ziemlich schnell ab, so dafs dies System bei dem anderen Grenzwerte, welcher bei 2.47 Mol SO_3 liegt, nur noch eine Löslichkeit von 1.11 Mol Lanthanoxyd besitzt.

Kurve II hat das typische Aussehen einer Erniedrigungskurve. Zuerst bis ungefähr 0.8 Mol SO_3 ist die Löslichkeitserniedrigung eine sehr grofse. Da aber mit steigernder Konzentration der Säure immer weniger Oxalsäure in Lösung geht, und der Umwandlungspunkt von der Kurve geschnitten werden mufs, ist der Anstieg der Kurve in ihrer zweiten Hälfte ein ziemlich steiler, was sich jedoch durch die angeführten Tatsachen erklären läfst.

Kurve IV ist die Löslichkeitskurve von Sulfat in Schwefelsäure bei Gegenwart von Oxalsäure. Sie trifft ebenfalls mit dem Umwandlungspunkte 0 zusammen. Denn nimmt man eine Säure, welche

weniger als ca. 2.45 Mol SO_3 in 1000 g enthält, und bringt sie mit festem Sulfat und fester Oxalsäure zusammen, so tritt selbstverständ-



lich ebenfalls Umwandlung in Oxalat ein, und diese Umwandlung führt zum Gleichgewicht zwischen Oxalsäure, Oxalat und Sulfat, wenn genügend Sulfat als Bodenkörper vorhanden war.

Punkt 0 ist daher der einzige Punkt, an dem wahres Gleichgewicht vorhanden ist, und kann, wie bereits im allgemeinen Teil ausgeführt wurde, von beiden Seiten erreicht werden.

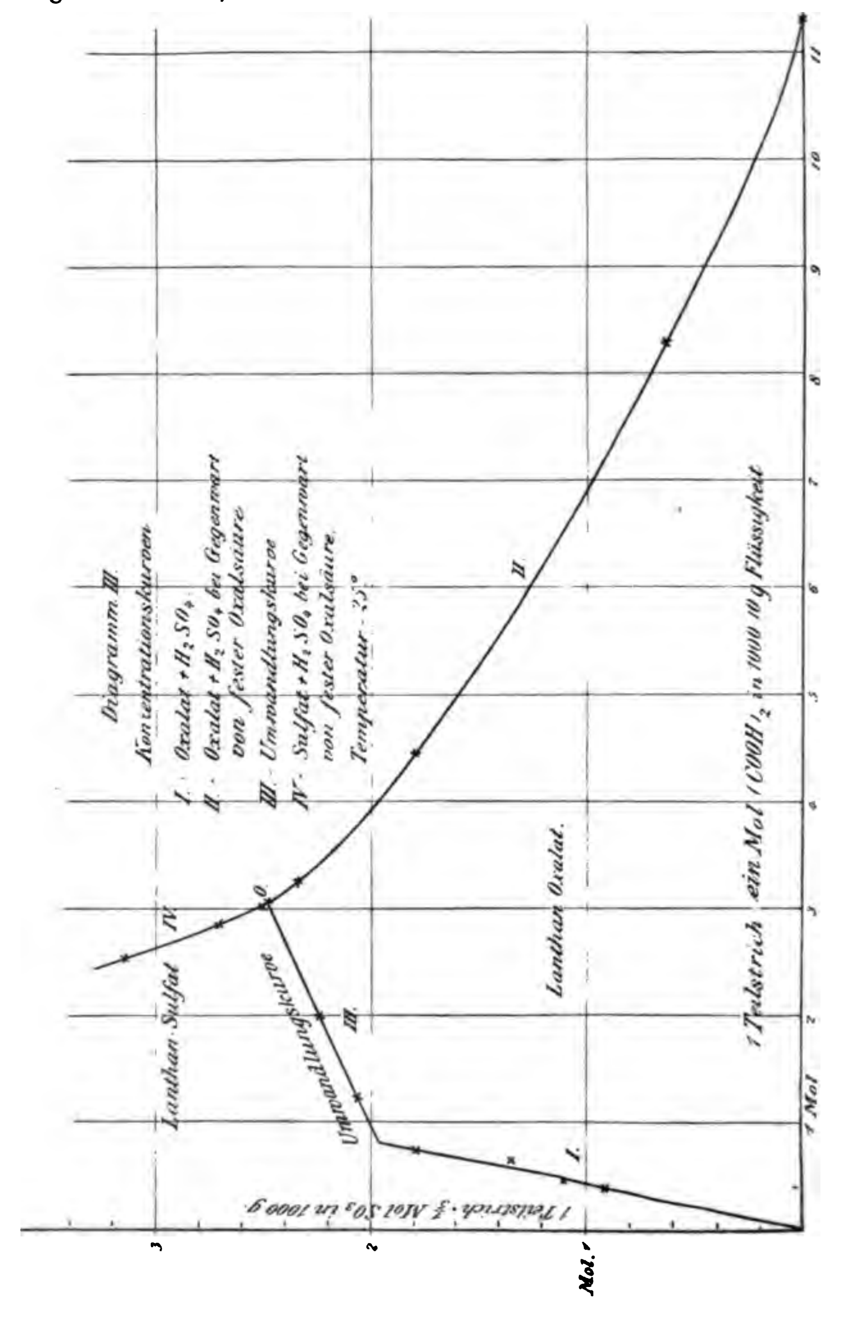


Diagramm 3 besteht aus den Konzentrationskurven und gibt ein angenähertes Bild von dem Existenzbereich des Oxalats sowie des Sulfats. Der Existenzbereich des Sulfats konnte nicht vollständig bestimmt werden, da die Kurve nicht stetig verlaufen wird. Es bilden sich nämlich bei höherem „SO_3“-Gehalt sauere Sulfate, was eine Löslichkeitserhöhung bedingt. Jedoch ist bis zu einem

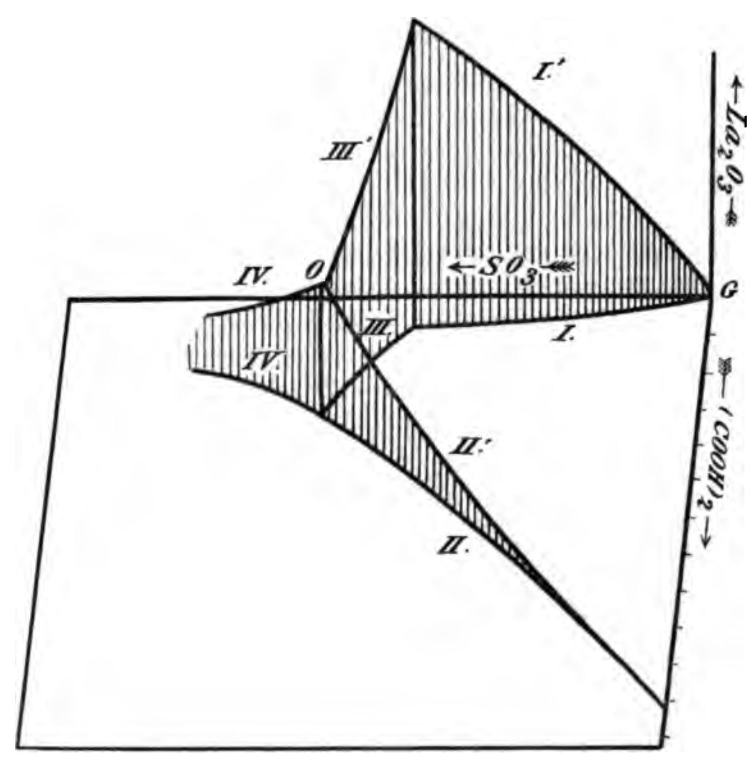


Fig. 4.

Gehalt von ca. 3.5 Mol SO_3 in 1000 g Flüssigkeit von sauren Sulfaten nichts zu bemerken, was auch der regelmäfsige Verlauf der Kurven andeutet.

Was die Stellung der Kurven im Raume anbelangt, ist folgendes zu bemerken. Die Kurven im Diagramm 2 liegen natürlich nicht in einer Ebene, sondern bilden eine Projektion der tatsächlichen Kurven. Ein richtiges Bild der Verhältnisse gewinnt man, wenn man Diagramm 3 als Grundkurve annimmt, die Löslichkeiten aus Diagramm 2 entnimmt und sie auf die entsprechenden Kurven aufsetzt. Man sieht dann, das Diagramm 2 der Aufrifs, Diagramm 3

der Grundriſs des wirklichen Raumbildes ist. Die perspektivische Zeichnung des Raumbildes ist in Fig. 4 angegeben. Aus ihr ersieht man die räumliche Lage der Kurven, die Bezeichnung ist dieselbe wie in Diagramm 3 und 4, die mit einem Index versehenen Ziffern beziehen sich auf Diagramm 2.

§ 12. **Die Bodenkörper beim Umwandlungspunkt.**

Das Oxalat des Lanthans krystallisiert mit 7, 9, 10 und 11 Molekülen Wasser, je nach den angewandten Versuchsbedingungen und bis jetzt haben wir leider noch keine Kenntnis von den Stabilitätsverhältnissen der einzelnen Hydrate. Ich habe das Oxalat mehrere Male nahe am Umwandlungspunkte analysiert und immer $La_2O_3 . 3C_2O_3 . 7H_2O$ gefunden, ein Hydrat, welches auch Brauner und Pavlíček aus schwefelsaurer Lösung isolierten.[1] Es bildete stark doppelbrechende quadratische Krystalle, die sehr gut ausgebildet waren. Es lag nicht im Zwecke vorliegender Arbeit die dunklen Stabilitätsverhältnisse der Lanthanoxalathydrate aufzuklären, dies behalte ich mir in einer späteren Arbeit vor.

Das Sulfat des Lanthans beim Umwandlungspunkt wurde als das gewöhnliche Enneahydrat identifiziert, es bildet doppelbrechende prismatische Nädelchen und ist ebenfalls sehr gut krystallisiert.[2]

Der Unterschied der beiden Bodenkörper in der Krystallform ist so ins Auge fallend, daſs ein Blick in das Mikroskop genügte, um die Bodenkörper als solche zu erkennen, so daſs sich weitere Reaktionen bei den angestellten Versuchen erübrigten.

§ 13. Die Umwandlung von Lanthanoxalat in Sulfat durch Schwefelsäure läſst sich demnach streng nach dem Gibbsschen Phasengesetz durchführen. Ich habe mich bei vorliegender Abhandlung auf die notwendigsten theoretischen Ausführungen beschränkt und sie besonders in der Diskussion der Resultate vermieden, bis weitere experimentelle Untersuchungen, die ich auf diesem Gebiete bereits begonnen habe, abgeschlossen sind.

Wenn die Verwendung der seltenen Erden und verwandter Elemente erst weitere Gebiete ergriffen haben wird, kann man von diesen Umwandlungen auch in der Technik einen Gebrauch machen. Die bequemste und kürzeste Abtrennung des Rohlanthans beruht

[1] Abeggs Handbuch III, 1, S. 255.

[2] Nach Muthmann und Roelig ist dieses Hydrat bei Temperaturen, die zwischen 0 und 100° liegen, das einzig stabile.

bis jetzt auf der Schwerlöslichkeit des Lanthansulfats, besonders bei höheren Temperaturen, und wird daher wohl häufig angewandt. Nun ist aber das Lanthansulfat auch bei höheren Temperaturen (bis gegen 600°) noch glühbeständig und verliert auch in der Glühhitze seinen SO_3-Gehalt nur sehr schwer. Will man also gröfsere Mengen von Sulfat in Oxyd überführen, so erfordert dies einen grofsen Aufwand von Zeit und einen erheblichen Wärmeverbrauch.

Führt man dagegen das Sulfat in Oxalat über, was man nach den oben ausgeführten Versuchen durch feste Oxalsäure mit Leichtigkeit kann, so hat man die Erde in einer Form, die leicht verglüht und dann in andere Verbindungen übergeführt werden kann. Arbeitet man bei niederen „SO_3"-Konzentrationen, so ist auch kein Materialverlust zu befürchten, da bei Konzentrationen, die weniger als 5% SO_3 enthalten, die Löslichkeit von Oxalat praktisch gleich 0 ist.

Selbstverständlich kann man auch die Umwandlungsbedingungen anderer Salze der Erden und verwandter Elemente auf dem oben angegebenen Wege ermitteln und behalte ich mir die weiteren Arbeiten auf diesem Gebiete vor.

Charlottenburg, Anorg. chem. Institut der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1908.

Zur Stereochemie des Chroms V.

Stereoisomere Aquo- und Hydroxosalze.

Von

P. PFEIFFER

(unter experimenteller Mitarbeit von R. PRADE und R. STERN).

In der dritten Abhandlung zur Stereochemie des Chroms[1] sind die eindeutigen Beziehungen der stereoisomeren Aquosalze $[Cr\,en_2(OH_2)_2]X_3$ und der stereoisomeren Hydroxosalze $[Cr\,en_2(OH_2)\cdot(OH)]X_2$ zu den übrigen Reihen stereoisomerer Chromsalze erörtert worden. Es konnte gezeigt werden, dafs sich diese Verbindungen zwanglos in das sterische System des Chroms einfügen, so dafs sich ihre Konfigurationsformeln einwandsfrei festlegen liefsen. Im folgenden sollen nun die Darstellungsmethoden und die Eigenschaften dieser Aquo- und Hydroxosalze beschrieben und namentlich die scharfen Unterschiede im gesamten Verhalten der isomeren Verbindungen hervorgehoben werden. Im Anschlufs hieran folgt noch ein kurzer Hinweis auf zwei neue Fälle strukturisomerer Chromsalze.

1. Darstellung und Konstitution der Aquo- und Hydroxosalze der Cisreihe.

Von den Diaquosalzen der Cisreihe ist das Bromid schon in der Abhandlung[2] über „Bisaquochromsalze" besprochen worden. Dieses Bromid, welches in schönen rotorangen, glänzenden Tafeln krystallisiert, besitzt nach den Ergebnissen der betreffenden Arbeit die Formel $\left[\begin{smallmatrix}en\\en\end{smallmatrix}Cr\begin{smallmatrix}OH_2\\OH_2\end{smallmatrix}\right]Br_3,\ 2H_2O = \left[\begin{smallmatrix}en\\en\end{smallmatrix}Cr\begin{smallmatrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{smallmatrix}\right]Br_3$; es gehört also

[1] *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 261.

[2] *Ber.* **40** (1907), 3828.

zur Klasse der Bisaquosalze. Zu seiner Darstellung geht man am besten vom Bromobisaquobromid $\left[{}^{en}_{en}Cr^{Br}_{OH_2}\right]Br_2, H_2O = \left[{}^{en}_{en}Cr^{Br}_{O_2H_4}\right]Br_2$ aus. Dasselbe löst sich in Wasser mit roter Farbe; läſst man die wässerige Lösung einige Zeit lang stehen, oder erwärmt man sie, so geht die Lösungsfarbe von rot nach orange über; hierbei findet unter Einschiebung eines Doppelwassermoleküls Funktionswechsel des intraradikalen Bromatoms statt, so daſs wir in der veränderten Lösung das Dibisaquobromid $\left[{}^{en}_{en}Cr^{O_2H_4}_{O_2H_4}\right]Br_3$ haben. Die direkte Isolierung des letzteren aus der orange gewordenen Lösung gelingt nur schwierig; am vorteilhaftesten scheidet man durch Zusatz von Pyridin zunächst das relativ schwer lösliche basische Bromid der Reihe $\left[{}^{en}_{en}Cr^{OH}_{O_2H_4}\right]Br_2$ ab und führt dieses dann durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure in das gesuchte Dibisaquobromid über:

$$\left[{}^{en}_{en}Cr^{Br}_{O_2H_4}\right]Br_2 \xrightarrow{H_2O} \left\{\left[{}^{en}_{en}Cr^{O_2H_4}_{O_2H_4}\right]Br_3\right\} \xrightarrow{Py}$$
$$\left[{}^{en}_{en}Cr^{OH}_{O_2H_4}\right]Br_2 \xrightarrow{HBr} \left[{}^{en}_{en}Cr^{O_2H_4}_{O_2H_4}\right]Br_3.$$

Auſser dem Bromid wurde von einfacheren Verbindungen der Cisdiaquoreihe noch das entsprechende Chlorid $\left[{}^{en}_{en}Cr^{O_2H_4}_{O_2H_4}\right]Cl_3$ dargestellt. Auch dieses Salz bildet glänzende, rotorange Tafeln; es sieht dem Bromid zum Verwechseln ähnlich. Wie letzteres verliert es über Phosphorpentoxyd kein Wasser. Sowohl beim Chlorid wie beim Bromid wurde durch das Verhalten gegen Silbernitrat in stark salpetersaurer Lösung konstatiert, daſs alle drei Halogenatome Ionencharakter haben.

Durch doppelten Umsatz mit blauem oxalsaurem Chromkali, resp. Kaliumchromrhodanid entstehen aus den beiden Halogeniden die komplexen Salze:

$$\left[{}^{en}_{en}Cr^{O_2H_4}_{O_2H_4}\right][Cr(C_2O_4)_3] \text{ und } \left[{}^{en}_{en}Cr^{O_2H_4}_{O_2H_4}\right][Cr(SCN)_6].$$

Die erstere Verbindung bildet glänzende, violettbraune Blättchen, die letztere ein erdbeerfarbig rotes Pulver.

Sowohl das Chlorid wie auch das Bromid der Cisdiaquoreihe lösen sich in Wasser mit stark saurer Reaktion; es findet also weitgehende Hydrolyse statt. Durch Zusatz von Pyridin zu den

wässerigen Lösungen der Halogenide werden basische Salze abgesehieden; man erhält so in guter Ausbeute die Cis-hydroxobisaquosalze: $\left[{}^{en}_{en}Cr^{OH}_{O_2H_4}\right]Cl_2$ und $\left[{}^{en}_{en}Cr^{OH}_{O_2H_4}\right]Br_6$, bordeauxrote Verbindungen, die sich in Wasser mit roter Farbe und neutraler Reaktion lösen. Über Phosphorpentoxyd geben diese basischen Salze kein Wasser ab. Behandelt man sie mit Mineralsäuren, so erfolgt sofort wieder Säureaddition, unter Regenerierung der betreffenden Dibisaquosalze. Wir haben hier also den reversiblen Prozeſs:

$$\left[{}^{en}_{en}Cr^{O_2H_4}_{O_2H_4}\right]X_3 \rightleftarrows \left[{}^{en}_{en}Cr^{OH}_{O_2H_4}\right]X_2 + HX + H_2O,$$

und erkennen auch wieder an diesem Beispiel, daſs die Bildung von Hydroxokörpern unter Abspaltung von Wasserstoffionen, und die Salzbildung unter Addition derselben verläuft.[1]

Entsprechend dem allgemeinen Verhalten der Acidosalze lassen sich die obigen Hydroxoverbindungen durch doppelte Umsatzreaktionen in neue Salze der Reihe überführen. So entsteht mit Jodkalium das Hydroxobisaquojodid $\left[{}^{en}_{en}Cr^{OH}_{O_2H_4}\right]J_2$ undmit Natriumdithionat das Hydroxoaquodithionat $\left[{}^{en}_{en}Cr^{OH}_{OH_2}\right]S_2O_6$. Hierbei ist besonders bemerkenswert, daſs das basische Dithionat ein Wassermolekül weniger besitzt als die basischen Halogenide; es gehört also nicht zur Klasse der „Bisaquosalze“. In seinem gesamten chemischen Verhalten aber ist das basische Dithionat das vollständige Analogon der wasserreicheren Salze derselben Reihe.

2. Darstellung und Konstitution der Aquo- und Hydroxosalze der Transreihe.

Zur Gewinnung der Aquosalze der Transreihe geht man am besten von dem in der letzten Abhandlung[2] beschriebenen grünen Transdibromobromid $\left[{}^{en}_{Br}Cr^{Br}_{en}\right]Br$ aus.[3] Dieses Salz löst sich in

[1] Siehe Pfeiffer, *Ber.* **39** (1906), 1864; **40** (1907), 3128. 3830. 4026. 4035. — Werner, *Ber.* **40** (1907), 272. 468. 2614.

[2] *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 279.

[3] Man kann sie auch aus dem Transdichlorochlorid darstellen; siehe den experimentellen Teil.

Wasser primär mit grüner Farbe; allmählich aber verschiebt sich die Lösungsfarbe nach braunrot hin, indem die intraradikalen Bromatome unter Einschiebung von Wassermolekülen in den Ionenzustand übergehen. Zur Isolierung des gebildeten Aquosalzes schlägt man auch in diesem Falle, wie in der Cisreihe, den Weg über das zugehörige basische Bromid ein. Man sättigt die braunrot gewordene Lösung mit Bromkalium und fügt Pyridin hinzu. Es scheidet sich dann bald ein Gemenge von Bromkalium und Transhydroxoaquobromid $\left[\begin{matrix} en & & OH \\ & Cr & \\ H_2O & & en \end{matrix}\right]Br_2$ ab, aus welchem das Bromkalium durch Behandeln mit etwas Wasser oder 50 %igem Alkohol entfernt wird. Verreibt man nun das basische Bromid mit Bromwasserstoffsäure, so entsteht das gesuchte Aquobromid, welches nach dem Umfällen mit Bromwasserstoffsäure in Form schöner, braunstichig oranger, glänzender, prismatischer Nadeln erscheint.

Die Zusammensetzung dieses Bromids ist $CrBr_3 + 2en + 4H_2O$, sie stimmt also mit der des entsprechenden Bromids der Cisreihe überein. Da alle drei Bromatome Ionencharakter haben, so werden wir ihm die Konstitutionsformel $[Cr\,en_2(OH_2)_2]Br_3, 2H_2O$ zuerteilen müfsen. Nun liefs sich bei dem isomeren Bromid der Cisreihe $\left[\begin{matrix} en & & OH_2 \\ & Cr & \\ en & & OH_2 \end{matrix}\right]Br_3$, $2H_2O = \left[\begin{matrix} en & & O_2H_4 \\ & Cr & \\ en & & O_2H_4 \end{matrix}\right]Br_3$ durch Auffindung der Übergangsreihe:

$$\left[\begin{matrix} en & & O_2H_4 \\ & Cr & \\ en & & O_2H_4 \end{matrix}\right]Br_3 \longrightarrow \left[\begin{matrix} en & & Br \\ & Cr & \\ en & & O_2H_4 \end{matrix}\right]Br_2 \longrightarrow \left[\begin{matrix} en & & Br \\ & Cr & \\ en & & Br \end{matrix}\right]Br$$

zeigen, dafs die extraradikal geschriebenen Wassermoleküle mit den intraradikalen zu Doppelwassermolekülen vereinigt sind. Man mufs daher aus Analogiegründen annehmen, dafs auch beim Bromid der Transreihe Doppelwassermoleküle vorhanden sind, dafs demnach diesem Salz die Formel $\left[\begin{matrix} en & & O_2H_4 \\ & Cr & \\ H_4O_2 & & en \end{matrix}\right]Br_3$ zukommt. Ein direkter Beweis für dieses Konstitutionsbild konnte aber bisher nicht erbracht werden, da es noch nicht gelungen ist, ein Monobromosalz der Transreihe darzustellen.

Behandelt man das Trans-dibisaquobromid mit Alkohol, oder läfst man es über Phosphorpentoxyd liegen, so verliert es zwei Moleküle Wasser und geht dabei in das normale, braunorange Transdiaquobromid $\left[\begin{matrix} en & & OH_2 \\ & Cr & \\ H_2O & & en \end{matrix}\right]Br_3$ über. Das vollständige Analogon

dieses Bromids ist das ebenfalls braunorange gefärbte Chlorid $\left[\begin{smallmatrix} en & & OH_2 \\ & Cr & \\ H_2O & & en \end{smallmatrix}\right]Cl_3$;[1] es entsteht beim Verreiben des oben erwähnten Transhydroxoaquobromids mit konzentrierter Salzsäure, Umfällen des Rohproduktes mit dieser Säure, und Waschen des so gebildeten sauren Diaquochlorids mit Alkohol. Es gelang auch das Nitrat, Rhodanid und Oxalat der Transdiaquoreihe darzustellen; jedoch wurden diese Verbindungen nicht analysiert.

Die beiden Diaquohalogenide lösen sich spielend mit oranger Farbe in Wasser; ihre wässerigen Lösungen reagieren stark sauer, es findet also weitgehende Hydrolyse statt. Die Isolierung des hydrolytischen Spaltungsproduktes gelingt am einfachsten in Form des Jodids. Setzt man zur konzentrierten wässerigen Lösung des Aquochlorids oder -bromids festes Jodkalium hinzu, so scheiden sich bald schöne, fleischfarbene, glänzende Blättchen ab, in denen das Hydroxoaquojodid $\left[\begin{smallmatrix} en & & OH \\ & Cr & \\ H_2O & & en \end{smallmatrix}\right]J_2$ vorliegt. Die Hydrolyse der Aquosalze der Transreihe ist also so stark und das basische Jodid der Reihe so schwer löslich, dafs nach dem Zusatz des Jodkaliums zur Aquosalzlösung das Löslichkeitsprodukt des Hydroxojodids überschritten wird. Wir haben hier die Bildungsgleichungen:

$$\left[\begin{smallmatrix} en & & O_2H_4 \\ & Cr & \\ H_4O_2 & & en \end{smallmatrix}\right]^{\cdots} \rightleftarrows \left[\begin{smallmatrix} en & & OH \\ & Cr & \\ H_2O & & en \end{smallmatrix}\right]^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + 2H_2O;$$

$$\left[\begin{smallmatrix} en & & OH \\ & Cr & \\ H_2O & & en \end{smallmatrix}\right]^{\cdot\cdot} + 2J' \longrightarrow \left[\begin{smallmatrix} en & & OH \\ & Cr & \\ H_2O & & en \end{smallmatrix}\right]J_2.$$

Von sonstigen basischen Salzen der Transreihe ist schon oben das Bromid als Zwischenprodukt bei der Darstellung des Dibisaquobromids erwähnt worden. Es kommt ihm die Formel $\left[\begin{smallmatrix} en & & OH \\ & Cr & \\ H_2O & & en \end{smallmatrix}\right]Br_2$ zu; am reinsten, in Form glänzender, fleischfarbener Blättchen entsteht es auf Zusatz von Pyridin zur wässerigen Lösung des Dibisaquobromids:

$$\left[\begin{smallmatrix} en & & O_2H_4 \\ & Cr & \\ H_4O_2 & & en \end{smallmatrix}\right]Br_3 + Py \longrightarrow \left[\begin{smallmatrix} en & & OH \\ & Cr & \\ H_2O & & en \end{smallmatrix}\right]Br_2 + PyHBr + 2H_2O.$$

---

[1] Ein Chlorid mit Doppelwassermolekülen konnte nicht isoliert werden; in der wässerigen Lösung des Diaquochlorids, deren Reaktionen mit denen der Lösung des Dibisaquobromids übereinstimmen, werden aber die Dibisaquo-diäthylendiaminchromionen $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]^{\cdots}$ vorhanden sein.

Da nun das basische Bromid beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure wieder rückwärts in das Dibisaquobromid übergeht (s. oben), so haben wir auch hier, wie in der Cisreihe, die reversiblen Beziehungen:

$$\left[{}^{\mathrm{en}}_{H_4O_2}\mathrm{Cr}^{O_2H_4}_{\mathrm{en}}\right]^{\cdots} \underset{\mathrm{HBr}}{\overset{\mathrm{Py}}{\rightleftarrows}} \left[{}^{\mathrm{en}}_{H_2O}\mathrm{Cr}^{OH}_{\mathrm{en}}\right]^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + 2H_2O.$$

Durch doppelte Umsatzreaktionen läfst sich das basische Bromid in die beiden ebenfalls fleischfarbenen Verbindungen $\left[{}^{\mathrm{en}}_{H_2O}\mathrm{Cr}^{OH}_{\mathrm{en}}\right]S_2O_6$ und $\left[{}^{\mathrm{en}}_{H_2O}\mathrm{Cr}^{OH}_{\mathrm{en}}\right]J_2$ überführen. Von diesen basischen Salzen ist das Jodid identisch mit dem Einwirkungsprodukt von Jodkalium auf das braunorange Dibisaquobromid.

In Wasser lösen sich die drei basischen Salze der Transreihe mit gelbroter Farbe; am schwersten löslich ist das Jodid der Reihe. Gegen Lackmus reagieren sie neutral, so dafs keine nennenswerten Mengen freier Hydroxylionen in ihren Lösungen vorhanden sind.

3. Vergleich der isomeren Aquosalze.

Von den Aquosalzen der Cis- und Transreihe sind am eingehendsten die beiden Bromide $[\mathrm{Cr\,en_2}(O_2H_4)_2]Br_3$ untersucht worden; sie sollen daher im folgenden in erster Linie miteinander verglichen werden.

Schon im Äufsern unterscheiden sich die beiden Bromide ganz charakteristisch voneinander. Das Bromid der Cisreihe bildet glänzende, rotorange, tafelförmige Krystalle, das Bromid der Transreihe hingegen bräunlich orange prismatische Nadeln. Beim Aufbewahren der Bromide im Exsiccator über Phosphorpentoxyd bleibt das Bromid der Cisreihe unverändert, während das Transbromid unter Abgabe von zwei Molekülen Wasser verwittert; denselben Unterschied beobachten wir beim Behandeln der Bromide mit Alkohol; das Transbromid zerfällt zu einem braunorangen Pulver, das Cisbromid behält seine Krystallgestalt und seinen Glanz unverändert bei.

In Wasser sind die Bromide spielend mit oranger Farbe und stark saurer Reaktion löslich; die beiden Lösungen sehen sich zum

Verwechseln ähnlich, sie zeigen aber ganz charakteristische Unterschiede im Verhalten gegen Fällungsmittel. So gibt die Lösung des Cisbromids mit blauem oxalsaurem Chromkali sofort einen glänzenden, violettbraunen Niederschlag des Doppelsalzes $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]$. $[Cr(C_2O_4)_3]$, während die Lösung des Transbromids unter diesen Umständen unverändert bleibt. Gerade umgekehrt entsteht mit festem Rhodankalium aus der konzentrierten wässerigen Lösung des Transbromids eine krystallinische, braunorange Fällung des Transdiaquorhodanids, während die Lösung des Cisbromids in diesem Falle keinen Niederschlag gibt; erst allmählich setzt sich orangefarbenes Cisdirhodanatorhodanid ab.

Eine bemerkenswerte Differenz zeigen die Lösungen der beiden Bromide gegen Jodkalium. Nur beim Transsalz entsteht ein Niederschlag, und zwar krystallisieren die fleischfarbenen, glänzenden Blättchen des Transhydroxoaquojodids $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]J_2$ aus (Erklärung siehe oben). Versetzt man die Lösungen der Bromide mit Pyridin, so bilden sich in beiden Fällen in fast quantitativer Ausbeute die betreffenden basischen Bromide; dieselben sind jedoch leicht zu unterscheiden: das basische Bromid der Cisreihe besteht aus bordeauxroten, kompakten Krystallen, das der Transreihe hingegen aus glänzenden, fleischfarbenen Blättchen.

Sehr geeignet zur Unterscheidung der beiden Aquosalzreihen ist auch das Verhalten ihrer Chloride gegen Salpetersäure. Die wässerige Lösung des Chlorids der Cisreihe bleibt auf Zusatz von Salpetersäure unverändert, während die Lösung des Transchlorids sofort das Nitrat der Transdiaquoreihe in Form eines Niederschlages von glänzenden, braunstichig orangen, flachen, durchsichtigen Nadeln gibt.

Wichtig zur Charakterisierung der isomeren Aquobromide sind noch vor allem ihre Beziehungen zu den Cis- und Transdibromosalzen. In dieser Hinsicht wurde folgendes konstatiert: Wird die wässerige Lösung des rotorangen Cis-diaquobromids auf dem Wasserbad mit Bromwasserstoffsäure eingedampft, so hinterbleibt ein violetter Rückstand von Cisdibromobromid $[Cr\,en_2Br_2]Br$; führt man denselben Prozeſs mit der wässerigen Lösung des braunorangen Trans-diaquobromids durch, so erhält man einen grünen Rückstand, der aus dem Transdibromobromid $[Cr\,en_2Br_2]Br$ besteht. Berücksichtigt man nun, daſs bei der Hydratisierung der Dibromosalze, die violetten Dibromosalze in die rotorangen Diaquosalze, die grünen Dibromosalze in die braunorangen Diaquosalze übergehen, so

sieht man, dafs die Beziehungen zwischen Diaquo- und Dibromosalzen eindeutiger, reversibler Natur sind:

$$\left[\begin{matrix}en & & O_2H_4\\ & Cr & \\ en & & O_2H_4\end{matrix}\right]Br_3 \rightleftarrows \left[\begin{matrix}en & & Br\\ & Cr & \\ en & & Br\end{matrix}\right]Br; \quad \left[\begin{matrix}en & & O_2H_4\\ & Cr & \\ H_4O_2 & & en\end{matrix}\right]Br_3 \rightleftarrows \left[\begin{matrix}en & & Br\\ & Cr & \\ Br & & en\end{matrix}\right]Br.$$

rotorange — violett. — braunorange — grün

Bei den entsprechenden Chlorverbindungen haben wir ganz analoge Beziehungen. Rotorange Diaquosalze und violette Dichlorosalze einerseits, und braunorange Diaquosalze und graugrüne Dichlorosalze andererseits, bilden je ein Paar eng zusammengehöriger Verbindungen:

$$\left[\begin{matrix}en & & O_2H_4\\ & Cr & \\ en & & O_2H_4\end{matrix}\right]Cl_3 \rightleftarrows \left[\begin{matrix}en & & Cl\\ & Cr & \\ en & & Cl\end{matrix}\right]Cl; \quad \left[\begin{matrix}en & & OH_2\\ & Cr & \\ H_2O & & en\end{matrix}\right]Cl_3 \rightleftarrows \left[\begin{matrix}en & & Cl\\ & Cr & \\ Cl & & en\end{matrix}\right]Cl.$$

rotorange — violett — braunorange — graugrün

Zwei wichtige chemische Reaktionen, die Abspaltung von Wassermolekülen aus den Diaquosalzen und die Einschiebung von Wassermolekülen bei den Diacidosalzen, lassen sich also in der Diäthylendiaminchromreihe so durchführen, dafs keine sterischen Umlagerungen eintreten.[1]

Im folgenden möge noch eine tabellarische Zusammenstellung der charakteristischen Eigenschaften der beiden isomeren Bromide $[Cren_2(O_2H_4)_2]Br_3$ gegeben werden.[2] (S. Tabelle, S. 236.)

4. Vergleich der isomeren Hydroxosalze.

Zunächst ist zu betonen, dafs die Halogenide der beiden Reihen in ihrem Wassergehalt nicht übereinstimmen. Die Halogenide der Transhydroxoreihe haben die normale Zusammensetzung $[Cren_2 . (OH_2)(OH)]X_2$, während die Halogenide der Cisreihe ein Wassermolekül mehr besitzen als dieser Formel entspricht und als Bisaquo-

[1] Eine partielle Umlagerung erfolgt beim Erhitzen des festen Trans-dibisaquobromids; es bildet sich dann aufser dem zugehörigen grünen Transdibromobromid, auch noch das violette Cisdibromobromid. Das isomere Cisdibisaquobromid gibt beim Erhitzen nur violettes Cisdibromobromid. Beim Erhitzen der entsprechenden Aquochloride treten keine Umlagerungen ein. Über die Umlagerungen der Transdiaquosalze in wässeriger Lösung siehe *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 267 und den experimentellen Teil.

[2] Zwei der angegebenen Reaktionen beziehen sich auf die analogen Chloride der Cis- und Transreihe; es befindet sich in der Tabelle ein dementsprechender Vermerk.

	$\left[\begin{smallmatrix}en & & O_2H_4 \\ & Cr & \\ en & & O_2H_4\end{smallmatrix}\right]Br_2$ Cis-dibisaquobromid	$\left[\begin{smallmatrix}en & & O_2H_4 \\ & Cr & \\ H_4O_2 & & en\end{smallmatrix}\right]Br_2$ Trans-dibisaquobromid
Aussehen der Salze	glänzende, durchs., rotorange, tafelförm. Krystalle	glänzende, durchsichtige, bräunlichorange, prismatische Nadeln
Verhalten gegen Alkohol und im Phosphorpentoxyd-Exsiccator	beständig	verwittert unter Abgabe von 2 Mol. H_2O
Löslichkeit	spielend löslich in Wasser mit oranger Farbe und saurer Reaktion	spielend löslich in Wasser mit oranger Farbe und saurer Reaktion
Verhalten der konz. wässerigen Lösungen gegen KCNS	primär keine Reaktion	prismatische, bräunlichorange Nadeln
Verhalten der konz. wässerigen Lösungen gegen $[Cr(C_2O_4)_3]K_3$	glänzender, violettbrauner Nd.	primär keine Reaktion
Verhalten der konz. wässerigen Lösungen gegen KJ	kein Niederschlag	glänzende, fleischfarbene Blättchen
Verhalten der konz. wässerigen Lösungen gegen Pyridin	bordeauxrote, kompakte Krystalle	glänzende, fleischfarbene Blättchen
Verhalten der konz. wässerigen Lösungen beim Eindampfen mit HBr	violetter Rückstand	grüner Rückstand
Verhalten der festen Bromide beim Erhitzen	violetter Rückstand	Gemenge von grünem und violettem Salz
Verhalten der konz. wässerigen Lösungen der entsprechenden Diaquochloride gegen HNO_3	kein Niederschlag	glänzende, braunstichig orange, flache, durchsichtige Nadeln
Verhalten der konz. wässerigen Lösungen der Diaquochloride beim Eindampfen mit HCl	violetter Rückstand	graugrüner Rückstand

salze: $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]X_2$ aufzufassen sind.[1] Dieser Unterschied fällt aber bei den Dithionaten der beiden Reihen weg; Cis- und Transhydroxodithionat haben dieselbe einfache Formel [Cren₂.

[1] Dafs das Transhydroxobromid kein Doppelwassermolekül besitzt, steht im Einklang mit der Thatsache, dafs bei dem entsprechenden Trans-dibisaquobromid zwei Wassermoleküle so locker gebunden sind, dafs sie schon beim Behandeln des Salzes mit Alkohol weggehen. Die Verhältnisse liegen zusammenfassend so, dafs in der Cisreihe sämtliche Aquoverbindungen, mit Ausnahme des basischen Dithionats „Bisaquosalze" sind und die entsprechenden

$(OH_2)(OH)]S_2O_6$, so dafs die Differenz im Verhalten zwischen Cis- und Transhydroxosalzen nicht etwa auf einem verschiedenen Wassergehalt der Verbindungen zurückgeführt werden kann.

Schon durch ihre Farbe unterscheiden sich die Cis- und Transhydroxosalze scharf voneinander. Die Hydroxosalze der Cisreihe sind sämtlich bordeauxrot gefärbt, die der Transreihe sind fleischfarben. In Wasser lösen sich die Cissalze mit roter, die Tanssalze mit gelbroter Farbe. Die Löslichkeitsunterschiede entsprechender Cis- und Transhydroxosalze sind zum Teil sehr ausgeprägt. So ist von den beiden Jodiden das Transsalz viel schwerer löslich als das Cissalz, von den beiden Dithionaten gerade umgekehrt das Cissalz schwerer löslich als das Transsalz.

Sehr interessant ist der Unterschied im Verhalten der Cis- und Transhydroxosalze beim Erhitzen derselben auf ca. 100—120°. Während die Cishydroxosalze hierbei unter Wasserabspaltung in die blauvioletten, komplexen Dioldichromsalze $[Cr_2(OH)_2en_4]X_4$ übergehen, verändern sich die Transhydroxosalze unter diesen Bedingungen nicht. Dafs sich diese Tatsachen zur Konfigurationsbestimmung der isomeren Salze verwerten lassen, wurde schon früher betont.

Zum Schlufs sei noch darauf hingewiesen, dafs die isomeren Hydroxosalze auch durch ihr Verhalten gegen Säuren scharf charakterisiert sind. Die bordeauxroten Cishydroxosalze gehen bei der Addition von Säuremolekülen in die rotorangen Cis-dibisaquosalze, die fleischfarbenen Transhydroxosalze bei der gleichen Reaktion in die braunorangen Trans-dibisaquosalze über, so dafs also jedesmal diejenigen Aquosalze entstehen, aus denen die Hydroxosalze durch Säureabspaltung hervorgegangen sind.

5. Zwei neue Fälle von Strukturisomerie bei Chromsalzen.

a) Ein neuer Fall von Hydratisomerie.

Unter den bisher besprochenen Verbindungen befinden sich zwei Diäthylendiaminchrombromide, die eine interessante Kombination von Hydratisomerie und Stereoisomerie zeigen. Sie besitzen die gleiche empirische Formel: $CrBr_3 + 2\,en + 2H_2O$;

normalen Aquosalze nicht dargestellt werden können, während in der Transreihe in allen Fällen die normalen Aquosalze $[Cr\,en_2(OH_2)_2]X_3$ und $[Cr\,en_2(OH_2).(OH)]X_2$ bekannt sind, und hier bisher nur das Bromid der Diaquoreihe in Form des allerdings sehr labilen Bisaquosalzes erhalten worden ist.

das eine Bromid ist das bordeauxrote Bromobisaquobromid der Cisreihe $\left[\begin{matrix} en & & O_2H_4 \\ & Cr & \\ en & & Br \end{matrix}\right]Br_2$, das andere Bromid stellt das braunorange Transdiaquobromid $\left[\begin{matrix} en & & OH_2 \\ & Cr & \\ H_2O & & en \end{matrix}\right]Br_3$ dar.

Gemäfs den in einer früheren Mitteilung gemachten Angaben,[1] kann man zur Gewinnung des Bromobisaquobromids von dem Cis-dibisaquobromid $\left[\begin{matrix} en & & O_2H_4 \\ & Cr & \\ en & & O_2H_4 \end{matrix}\right]Br_3$ ausgehen; man versetzt die wässerige Lösung desselben mit Bromwasserstoffsäure und läfst sie dann ruhig stehen; indem ein Doppelwassermolekül aus dem komplexen Radikal austritt, verliert ein Bromatom seinen Ionencharakter und es krystallisiert allmählich das gesuchte Bromobisaquobromid aus. Das zu letzterem isomere Trans-diaquobromid ist ein Wasserabspaltungsprodukt des Trans-dibisaquobromids $\left[\begin{matrix} en & & O_2H_4 \\ & Cr & \\ H_4O_2 & & en \end{matrix}\right]Br_3$; es bildet sich einfach beim Verwittern dieses Salzes über Phosphorpentoxyd oder beim Behandeln desselben mit Alkohol. Eine Funktionsänderung der Bromatome tritt in diesem Falle nicht ein; die wässerigen Lösungen des Diaquo- und des Dibisaquobromids der Transreihe sind identisch.

Die Zugehörigkeit der beiden isomeren Bromide $CrBr_3 + 2en + 2H_2O$ zu zwei sterisch verschiedenen Salzreihen ergibt sich noch besonders schön aus ihrem Verhalten gegen Bromwasserstoffsäure. Beim Eindampfen der bromwasserstoffhaltigen wässerigen Lösungen geht das Bromobisaquobromid in violettes Cisdibromobromid, das isomere Transdiaquobromid hingegen in grünes Transdibromobromid über. Die folgende, kleine Tabelle möge die Beziehungen der beiden, gleichzeitig strukturisomeren und stereoisomeren Bromide zu den Dibisaquo- und Dibromosalen veranschaulichen.[2]

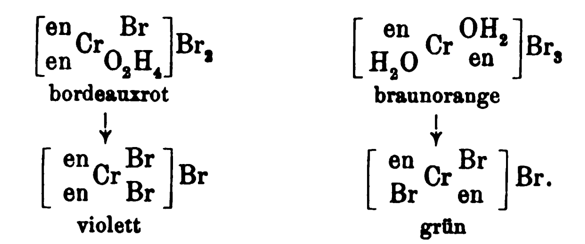
$\left[\begin{matrix} en & & O_2H_4 \\ & Cr & \\ en & & O_2H_4 \end{matrix}\right]Br_3$ $\qquad$ $\left[\begin{matrix} en & & O_2H_4 \\ & Cr & \\ H_4O_2 & & en \end{matrix}\right]Br_3$

rotorange $\qquad$ braunorange

↓ $\qquad$ ↓

[1] *Ber.* **40** (1907), 3828.

[2] Berücksichtigt man nun, dafs die beiden Dibromobromide noch je in einer Monohydratform existieren, so sieht man, dafs an wasserfreien und wasserhaltigen Diäthylendiaminchrombromiden insgesamt acht Formen dargestellt werden können, die vier isomere Paare bilden.



b) Ein neuer Fall von Koordinationsisomerie.

Bei der Besprechung der Cis-dibisaquosalze wurde auf die Existenz eines in glänzenden, violettbraunen Blättchen krystallisierenden komplexen Salzes $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2][Cr(C_2O_4)_3]$ hingewiesen:

$$[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3 + [Cr(C_2O_4)_3]K_3 \rightarrow [Cr\,en_2(O_2H_4)_2][Cr(C_2O_4)_3] + 3KBr.$$

Denken wir uns nun in diesem Salz die Wassermoleküle und einen Oxalatorest miteinander vertauscht, so haben wir die koordinationsisomere Verbindung $[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr(O_2H_4)_2(C_2O_4)_2]$, oder hypothesenfreier geschrieben: $[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr(OH_2)_2(C_2O_4)_2], 2\,H_2O$. Es ist uns nun gelungen eine Verbindung dieser Konstitution herzustellen; sie hat sich als durchaus verschieden von dem obigen Trioxalatochromiat herausgestellt. Man erhält sie in Form von glänzenden, gelbroten Kryställchen durch doppelten Umsatz des Oxalatochlorids $[Cr\,en_2(C_2O_4)]Cl$ und des roten oxalsauren Chromkali $[Cr(OH_2)_2(C_2O_4)_2]K, 4\,H_2O$:

$$[Cr\,en_2(C_2O_4)]Cl + [Cr(OH_2)_2(C_2O_4)_2]K, 4\,H_2O =$$
$$[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr(OH_2)_2(C_2O_4)], 2\,H_2O + KCl + 2\,H_2O.$$

Ob die beiden extraradikal geschriebenen Wassermoleküle mit den beiden intraradikalen zu Doppelwassermolekülen vereinigt sind, ob also die neue Verbindung zur Klasse der „Bisaquosalze“ gehört, hat sich noch nicht feststellen lassen. In dieser Abhandlung soll die Schreibweise mit Doppelwassermolekülen bevorzugt werden, um den konstitutionellen Unterschied der beiden isomeren Salze möglichst einfach formulieren zu können.

Die zwei koordinationsisomeren Salze unterscheiden sich aufser in der Farbe auch noch charakteristisch durch ihre Löslichkeit in Wasser. Das violettbraune Trioxalatochromiat ist nur sehr schwer mit rötlichgrauer Farbe löslich, während sich das gelbrote Diaquodioxalatochromiat erheblich leichter mit gelbroter Farbe auflöst.

Versetzt man die wässerigen Aufschlämmungen der beiden Salze mit Jodkalium, so zeigt sich ganz im Einklang mit den an-

gegebenen Konstitutionsformeln folgendes: Das braunviolette Salz $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2][Cr(C_2O_4)_3]$ geht vollständig mit rotbrauner Farbe in Lösung, indem die beiden durch doppelten Umsatz entstehenden Salze $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]J_3$ und $[Cr(C_2O_4)_3]K_3$ in Wasser leicht löslich sind; das isomere gelbrote Salz $[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr(O_2H_4)_2(C_2O_4)_2]$ hingegen verwandelt sich allmählich in ein orangerotes Pulver, welches aus dem in Wasser schwer löslichen Oxalatojodid $[Cr\,en_2(C_2O_4)]J$ besteht.

In diesem koordinationsisomeren Salzpaar haben wir das vollständige Analogon der früher beschriebenen isomeren Verbindungen $[Cr\,en_3][Cr(C_2O_4)_3]$ und $[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr\,en(C_2O_4)_2]$[1] vor uns, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

$[Cr\,en_3][Cr(C_2O_4)_3]$ graugrün — $[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr\,en(C_2O_4)_2]$ rot

$[Cr\,en_2(O_2H_4)_2][Cr(C_2O_4)_3]$ braunviolett — $[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr(O_2H_4)_2(C_2O_4)_2]$. gelbrot

Experimenteller Teil.

a) Cis-dibisaquo-diäthylendiamin-chromisalze[2]

$$\left[\begin{matrix}en & & O_2H_4\\ & Cr & \\ en & & O_2H_4\end{matrix}\right]X_3.$$

1. Chlorid, $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Cl_3$.

Zur Darstellung dieses Salzes verreibt man das Cishydroxoaquodithionat $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$ mit konzentrierter Salzsäure. Zunächst geht alles mit tieforanger Farbe in Lösung und binnen kurzem scheidet sich dann in guter Ausbeute ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver aus. Man löst dasselbe in möglichst wenig Wasser, filtriert und gibt zum Filtrat etwa das gleiche Volumen konzentrierter Salzsäure. In wenigen Minuten ist dann das reine Chlorid in Form durchsichtiger, orangeroter, glänzender Tafeln, die vielfach rhombische Umgrenzungen zeigen, auskrystallisiert. Die Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet.

Das Chlorid löst sich in Wasser spielend mit schön oranger Farbe; die wässerige Lösung zeigt gegen Lackmus stark saure

---

[1] *Ann.* **342** (1905), 283.

[2] Bearbeitet von Herrn R. Stern.

Reaktion. Durch Silbernitrat wird, auch in stark salpetersaurer Lösung bei 0°, sofort sämtliches Chlor als Chlorsilber ausgefällt. Versetzt man die konzentrierte, wässerige Lösung des Chlorids mit Pyridin, so fällt in reichlicher Menge das bordeauxrote, basische Chlorid [Cr en_2 (O_2H_4)(OH)]Cl_2 aus; mit konzentrierter Salpetersäure und mit einer gesättigten Jodkaliumlösung entstehen keine Niederschläge.

Erhitzt man das Diaquochlorid auf 100°, so bildet sich ein violetter Rückstand, dessen violette wässerige Lösung mit Jodkalium das charakteristische violette Cisdichlorojodid [Cr en_2Cl_2]J gibt; der Rückstand besteht also aus dem Cisdichlorosalz [Cr en_2 Cl_2]Cl. Versetzt man die konzentrierte, wässerige Lösung des Diaquochlorids mit konzentrierter Salzsäure (man wählt die Konzentrationen und Mengenverhältnisse so, daſs sich kein unverändertes Chlorid abscheidet), und läſst dann die Flüssigkeit einige Tage lang bedeckt stehen, so geht die orange Farbe derselben in rotviolett über und es krystallisiert das Cisdichlorochlorid in schönen, glänzenden rotvioletten Krystallen aus. Ferner entsteht das Cisdichlorochlorid, wenn man die wässerige, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung des Aquochlorids auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft; es hinterbleibt ein rotvioletter Rückstand, der sich in Wasser mit violetter Farbe löst, und dessen wässerige Lösung auf Zusatz von Jodkalium und Natriumdithionat die charakteristischen Niederschläge des Cisdichlorojodids, resp. Cisdichlorodithionats gibt.

Analyse des lufttrockenen, mit Alkohol gewaschenen Salzes:

0.1025 g Substanz gaben 0.0223 g Cr_2O_3.
0.1239 g Substanz gaben 0.0270 g Cr_2O_3.
0.1112 g Substanz gaben 0.0240 g Cr_2O_3.
0.1126 g Substanz gaben 0.1369 g AgCl.
0.1040 g Substanz gaben 0.1275 g AgCl.
0.1173 g Substanz gaben 0.1423 g AgCl.
0.0985 g Subst. zeigten bei 110° einen Gewichtsverlust von 0.0197 g.
0.1039 g Substanz gaben 15.6 ccm N (23°, 710 mm).
0.1185 g Substanz gaben 17.4 ccm N (23°, 720 mm).

Ber.:	Cr	14.86			Cl	30.38		
Gef.:	Cr	14.89	14.92	14.78	Cl	30.06	30.31	30.00
Ber.:	N	15.97			$4H_2O$	20.53		
Gef.:	N	16.18	16.04		$4H_2O$	20.00		

2. Bromid, $[Cr\,en_2\,(O_2H_4)_2]Br_3$.

Die näheren Angaben über die Darstellung und die Eigenschaften dieses Salzes finden sich in *Ber.* **40** (1907), 3836. Hier soll zur Ergänzung noch kurz auf eine Reaktion des Bromids eingegangen werden, bei der eine Umlagerung aus der Cisreihe in die Transreihe stattfindet.

Stellt man die wässerige Lösung des Bromids unter einer Glasglocke neben ein Schälchen mit rauchender Bromwasserstoffsäure, so geht die ursprünglich orange Farbe der Lösung allmählich in rotviolett über und es scheiden sich dann die Krystalle des noch zur Cisreihe gehörigen Bromobisaquobromids $[Cr\,en_2 . (O_2H_4)Br]Br_2$ aus. Läfst man nun das Ganze noch etwa 10 bis 14 Tage lang neben Bromwasserstoffsäure stehen, so sind die Bromobisaquobromidkrystalle zum grofsen Teil verschwunden und an deren Stelle befinden sich in der Flüssigkeit schöne, durchsichtige, grüne Täfelchen, die aus dem sauren Bromid der Transdibromoreihe bestehen. Durch doppelten Umsatz mit Natriumdithionat können sie in die glänzenden, flachen, grünen Nadeln des Transdibromodithionats übergeführt werden. Eine Brombestimmung dieses Salzes stimmte auf die Formel $[Cr\,en_2\,Br_2]_2S_2O_6$.

0.1446 g der bei 100° getrockneten Subst. gaben 0.1318 g AgBr.

Ber.: **Br** 38.83
Gef.: **Br** 38.79

Durch den Einflufs der rauchenden Bromwasserstoffsäure findet also ganz allmählich eine Umlagerung der Cissalze statt. Wirkt die Bromwasserstoffsäure nur kurze Zeit ein, dampft man etwa die wässerige Lösung des Cis-dibisaquobromids oder des Cis-bromobisaquobromids auf dem Wasserbade mit Bromwasserstoffsäure ein, so entsteht normalerweise violettes Cisdibromobromid $[Cr\,en_2\,Br_2]Br$, dem keine Spur des grünen Isomeren beigemengt ist (siehe *Ber.* **40** (1907) 3836. 3837). Die entsprechenden Cissalze des Kobalts sind bekanntlich viel säureempfindlicher.[1]

3. Hexarhodanatochromiat, $[Cr\,en_2\,(O_2H_4)_2]\,[Cr(SCN)_6],\,H_2O$.

Man gibt zu einer mit Essigsäure angesäuerten, wässerigen Lösung des Bromids der Reihe eine wässerige Lösung der äquiva-

[1] Über sonstige Umlagerungen in der Diäthylendiaminchromreihe siehe: *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 266.

lenten Menge von Kaliumchromrhodanid. Das Doppelsalz fällt dann als erdbeerfarbig rotes Pulver aus, welches mit Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt aus 0.9 g Bromid und 1.2 g Kaliumchromrhodanid 0.9 g Doppelsalz.

Analyse des lufttrockenen Salzes (es lag $1^1/_2$ Tage an der Luft).

0.1089 g Substanz gaben 0.1634 g AgSCN.

0.1125 g Substanz gaben 0.0256 g Cr_2O_3.

Ber.:	Cr	15.75	SCN	52.55
Gef.:	Cr	15.62	SCN	52.50

Beim Aufbewahren der Substanz über Phosphorpentoxyd fand Wasserabgabe unter gleichzeitiger Zersetzung statt.

4. Trioxalatochromiat, $[Cr\,en_2\,(O_2H_4)_2]\,[Cr(C_2O_4)_3]$, $7\,H_2O$.

Man gibt zu einer wässerigen, mit Essigsäure angesäuerten Lösung des Bromids der Reihe die wässerige Lösung von blauem, oxalsaurem Chromkali (in äquivalenter Menge). Die Flüssigkeit bleibt zunächst klar; nach wenigen Minuten beginnt dann das Doppelsalz in reichlicher Menge in glänzenden, violettbraunen Blättchen auszukrystallisieren. Man wäscht das Salz mit Wasser und trocknet es auf Ton an der Luft. Das Salz ist völlig halogenfrei, in Wasser löst es sich schwer mit rötlichgrauer Farbe; dagegen ist es mit rotbrauner Farbe leicht löslich in einer wässerigen Lösung von Jodkalium. Beim Verdunsten der rotbraunen Lösung krystallisieren allmählich die langen, dicken, blauen Nadeln des oxalsauren Chromkali $[Cr(C_2O_4)_3]K_3$, $3\,H_2O$ aus; aufserdem scheiden sich noch kleine, gelborange Krystalle ab.

Analyse des lufttrockenen Salzes, $[Cr\,en_2\,(O_2H_4)_2][Cr(C_2O_4)_3]$, $7\,H_2O$.

0.1009 g Substanz zeigten über Phosphorpentoxyd einen Gewichtsverlust von 0.0186 g.

0.2353 g Substanz zeigten über Phosphorpentoxyd einen Gewichtsverlust von 0.0449 g.

0.1014 g Substanz gaben 0.0222 g Cr_2O_3.

Ber.:	Cr	15.18	$7\,H_2O$	18.36	
Gef.:	Cr	14.99	$7\,H_2O$	18.43	19.08

Analyse des über P_2O_5 getrockneten Salzes, [Cr en_2.$(O_2H_4)_2$] [Cr$(C_2O_4)_3$].

0 0825 g Substanz gaben 0.0223 g Cr_2O_3.
0.1074 g Substanz gaben 0.0294 g Cr_2O_3.
0.0792 g Substanz gaben 7.1 ccm N (17°, 725 mm).

Ber.:	Cr	18.60		N	10.00
Gef.:	Cr	18.51	18.74	N	10.07

5. Oxalatodiäthylendiaminchrom-diaquodioxalatochromiat,
[Cr $en_2(C_2O_4)$] [Cr$(OH_2)_2(C_2O_4)_2$].2 H_2O = [Cr $en_2(C_2O_4)$] [Cr$(O_2H_4)_2(C_2O_4)_2$].

a) Man gibt zu einer gesättigten wässerigen Lösung von 1 g Oxalatochlorid [Cr en_2 (C_2O_4)]Cl eine gesättigte wässerige Lösung von 1 g rotem, oxalsaurem Chromkali [Cr$(OH_2)_2(C_2O_4)_2$]K. 4 H_2O); dann fügt man zur Flüssigkeit noch das gleiche Volumen an absolutem Alkohol hinzu. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Doppelsalz in kleinen, gelbroten, glänzenden Krystallen aus. Man wäscht sie mit wenig Wasser und trocknet sie auf Ton an der Luft.

b) Man fügt zu einer konzentrierten wässerigen Lösung von 1 g rotem, oxalsaurem Chromkali 1 g Oxalatochlorid hinzu. Verreibt man nun das Ganze, so geht zunächst das Chlorid in Lösung; bald aber beginnt dann die Abscheidung des Doppelsalzes.

Dieses Doppelsalz, isomer zu dem unter 4) besprochenen Körper, bildet kleine, gelbrote Krystalle oder ein gelbrotes, krystallinisches Pulver. Es ist völlig halogenfrei. In Wasser ist es, im Gegensatz zu seinem Isomeren, gut löslich, und zwar mit gelbroter Farbe. Dagegen löst es sich nicht in einer wässerigen Jodkaliumlösung. Schüttelt man es einige Zeit lang mit einer konzentrierten Lösung von Jodkalium, so verwandelt sich das gelbrote Pulver allmählich in orangerotes Oxalatojodid [Cr en_2 (C_2O_4)]J; durch Umfällen mit Jodkalium erhält man das letztere in den charakteristischen, leuchtend orangefarbenen Blättchen.

Analyse des lufttrockenen Salzes, [Cr en_2 (C_2O_4)][Cr$(O_2H_4)_2$.$(C_2O_4)_2$].

Über Phosphorpentoxyd tritt nur geringfügiger Gewichtsverlust ein.

0.1074 g Substanz gaben 0.0295 g Cr_2O_3.
0.1339 g Substanz gaben 0.0361 g Cr_2O_3.
0.1197 g Substanz gaben 0.0320 g Cr_2O_3.

0.1137 g Substanz gaben 10.8 ccm N (23°, 727 mm).
0.1029 g Substanz gaben 9.5 ccm N (20°, 713 mm).

Ber.:	Cr	18.60			N	10.00	
Gef.:	Cr	18.81	18.46	18.30	N	10.48	10.09

b) Cis-hydroxoaquo-diäthylendiaminchromisalze und Cis-hydroxobisaquo-diäthylendiaminchromisalze.[1]

$$\left[{en \atop en}Cr{OH \atop OH_2}\right]X_2 \text{ und } \left[{en \atop en}Cr{OH \atop O_2H_4}\right]X_2.$$

1. Hydroxoaquodithionat, $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$.

a) Darstellung aus Bromobisaquobromid (beste Methode). Man gibt zu 10 ccm Wasser 1 ccm Pyridin und 1 g Bromobisaquobromid $[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$.[2] Sobald das Salz mit roter Farbe in Lösung gegangen ist, was etwa 15 Minuten dauert, versetzt man die Flüssigkeit mit einem Überschufs von Natriumdithionatkrystallen. Innerhalb einer Stunde hat sich dann das basische Dithionat völlig abgeschieden. Man trennt es von den Natriumdithionatkrystallen durch Schlämmen mit Wasser und trocknet es dann auf Ton an der Luft. Die Ausbeute beträgt stark 0.6 g.

b) Darstellung aus Cisdichlorochlorid. Man erwärmt 0.5 g Cisdichlorochlorid $[Cr\,en_2\,Cl_2]Cl, H_2O$ mit 5 ccm Wasser. Sobald die ursprünglich violettrote Farbe der Lösung in orangerot umgeschlagen ist (Bildung von Cis-dibisaquobromid), kühlt man die Flüssigkeit auf gewöhnliche Temperatur ab und gibt nun 1 ccm Pyridin und einen Überschufs an Natriumdithionatkrystallen hinzu. Nach etwa 1 Stunde hat sich das basische Dithionat in einer Menge von etwa 0.2 g abgeschieden. Man befreit es von den beigemengten Natriumdithionatkrystallen durch Schlämmen mit Wasser und trocknet es auf Ton an der Luft.

c) Darstellung aus Cis-hydroxobisaquobromid. Man gibt zu einer wässerigen Lösung von Cis-hydroxobisaquobromid $[Cr\,en_2.(O_2H_4)(OH)]Br_2$ Natriumdithionatkrystalle. Das basische Dithionat scheidet sich dann bald in quantitativer Ausbeute aus; die Reinigung des Salzes geschieht wie oben.

d) Eigenschaften des basischen Dithionats. Das basische Dithionat bildet kleine, bordeauxrote Nädelchen; es ist in Wasser

[1] Experimentell bearbeitet von Herrn R. Stern.
[2] Darstellung desselben siehe: *Ber.* **40** (1907), 3832.

schwer löslich, und zwar mit rosa Farbe. Die wässerige Lösung reagiert neutral.[1] Mit Silbernitrat erfolgt keine Fällung, ein Zeichen, dafs das Salz halogenfrei ist. Verreibt man das basische Dithionat mit Mineralsäuren, so entstehen die orangefarbenen Cis-dibisaquosalze; ebenso bilden sich die letzteren, wenn man zur wässerigen Lösung des basischen Dithionats Mineralsäuren gibt. Die rosa Farbe der Lösung schlägt dann sofort nach gelbrot um.

In einer wässerigen Chlorammonium- resp. Ammoniumsulfatlösung ist das basische Dithionat leicht löslich; ebenso löst es sich gut in einer wässerigen Kupferchloridlösung. Trägt man in eine wässerige Kupferchloridlösung portionenweise basisches Dithionat ein, so erstarrt plötzlich das Ganze zu einem dicken Brei. Beim Abpressen der Masse auf Ton bleibt ein blauviolettes Pulver zurück, das in Wasser löslich ist und sowohl Chrom wie Kupfer enthält.

Analyse des nach a) dargestellten Salzes (lufttrocken).

0.1184 g Substanz gaben 0.0242 g Cr_2O_3.
0.1589 g Substanz gaben 0.0327 g Cr_2O_3.

Ber.:	Cr	14.19	
Gef.:	Cr	13.99	14.09

Analyse des nach c) dargestellten Salzes (lufttrocken).

0.1170 g Substanz gaben 0.0247 g Cr_2O_3.
0.1099 g Substanz gaben 0.226 g Cr_2O_3.
0.1444 g Substanz gaben 0.1886 g $BaSO_4$.
0.1082 g Substanz gaben 15.3 ccm N (17°, 713 mm).
0.1008 g Substanz gaben 14.0 ccm N (21°, 714 mm).

Ber.:	Cr	14.19		S	17.43	N	15.26	
Gef.:	Cr	14.45	14.08	S	17.93	N	15.62	15.15

Analyse eines basischen Dithionats, bei dessen Darstellung im allgemeinen nach a) verfahren worden ist, mit der Modifikation, dafs eine konzentrierte wässerige Lösung von Natriumdithionat angewandt und die Ausscheidung des basischen Dithionats durch Zusatz von absolutem Alkohol bewirkt wurde.[2]

0.1260 g Substanz gaben 0.0264 g Cr_2O_3.
0.1272 g Substanz gaben 0.0262 g Cr_2O_3.
0.0771 g Substanz gaben 0.0161 g Cr_2O_3.

[1] Sie zeigt gegen Lackmus eine ganz schwach alkalische und auch eine ganz schwach saure Reaktion.

[2] Diese Analysen sind von Herrn T. G. Lando durchgeführt worden.

0.1172 g Substanz gaben 16.9 ccm N (21^0, 717 mm).
0.0872 g Substanz gaben 0.1107 g $BaSO_4$.

Ber.:	Cr	14.19			S	17.43	N	15.26
Gef.:	Cr	14.35	14.10	14.30	S	17.43	N	15.79

Das basische Dithionat zeigte über P_2O_5 keinen Gewichtsverlust.

2. Hydroxobisaquochlorid, $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Cl_2$.

Zur Darstellung des basischen Chlorids gibt man zu einer möglichst konzentrierten, wässerigen Lösung des Cis-dibisaquochlorids $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Cl_3$ einen grofsen Überschufs von Pyridin. Es scheidet sich dann bald das Hydroxochlorid in kleinen roten Kryställchen aus, deren Farbe der des Hydroxodithionats der Reihe entspricht. Die Ausbeute ist sehr gut. Das Salz ist in Wasser spielend mit tiefroter Farbe löslich; gegen Lackmus reagiert die wässerige Lösung neutral. Auf Zusatz von Silbernitrat zur wässerigen Lösung bildet sich rein weifses Chlorsilber, dem keine Spur von Silberoxyd beigemengt ist; Jodkalium gibt einen Niederschlag von glänzenden, roten, kompakten bis blättchenartigen Krystallen des Jodids der Reihe. Verreibt man das basische Chlorid mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht sofort orangerotes Cis-dibisaquochlorid.

Analyse (das Salz wurde neben $CaCl_2$ getrocknet; es zeigte keinen Gewichtsverlust).

0.0706 g Substanz gaben 0.0672 g AgCl.
0.1112 g Substanz gaben 0.0285 g Cr_2O_3.
0.1162 g Substanz gaben 0.1140 g AgCl.
0.1184 g Substanz gaben 0.0299 g Cr_2O_3.

Ber.:	Cr	17.60		Cl	23.98	
Gef.:	Cr	17.55	17.29	Cl	23.54	24.26

Die Analysen beziehen sich auf zwei Proben verschiedener Darstellung.

3. Hydroxobisaquobromid, $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Br_2$.

Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes siehe *Ber.* **40** (1907), 3834.

4. Hydroxobisaquojodid, $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]J_2$.

Man löst das Bromid der Reihe $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Br_2$ in möglichst wenig Wasser und fügt festes Jodkalium hinzu. Es scheidet

sich dann bald das gesuchte Jodid in reichlicher Menge aus. Nach etwa einer Stunde wird die entstandene Krystallmasse abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. — Das basische Jodid läfst sich ferner direkt aus dem Bromobisaquobromid $[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$ darstellen. Man löst dasselbe unter schwachem Erwärmen in wenig Wasser, kühlt die Lösung auf gewöhnliche Temperatur ab und gibt Pyridin und dann festes Jodkalium hinzu. In kurzer Zeit ist das basische Jodid auskrystallisiert.

Das Jodid bildet schöne, bordeauxrote, glänzende, kompakte Krystalle; es ist in Wasser ziemlich gut löslich, erheblich leichter als das basische Jodid der Transreihe. Die wässerige Lösung ist schön rot gefärbt; sie reagiert neutral;[1] auf Zusatz von Silbernitrat entsteht reines Jodsilber, dem kein Silberoxyd beigemengt ist. Verreibt man das basische Jodid mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so geht es in orangefarbenes Cis-dibisaquosalz über; behandelt man es mit Jodwasserstoffsäure, so bildet sich eine gelborange Lösung.

Analyse des lufttrockenen Salzes.

a) Jodid, gewonnen aus dem basischen Bromid mit Jodkalium.

0.1186 g Substanz gaben 0.0194 g Cr_2O_3.
0.1068 g Substanz gaben 0.0174 g Cr_2O_3.
0.1100 g Substanz gaben 0.0180 g Cr_2O_3.
0.1559 g Substanz gaben 0.1534 g AgJ.
0.1376 g Substanz gaben 0.1348 g AgJ.
0.1156 g Substanz gaben 12.9 ccm N (22°, 719 mm).

Ber.:	Cr 10.87			J 53.02		N 11.69
Gef.:	Cr 11.20	11.15	11.20	J 53.19	52.95	N 12.22

b) Jodid, direkt aus Bromobisaquobromid dargestellt.

0.1040 g Substanz gaben 0.1026 g AgJ.
0.1924 g Substanz gaben 0.1893 g AgJ.

Ber.:	J 53.02	
Gef.:	J 53.33	53.18

Das Jodid zeigte über Phosphorpentoxyd keinen Gewichtsverlust.

[1] Sie zeigt gegen Lackmus eine ganz schwach alkalische und auch eine ganz schwach saure Reaktion.

c) Trans-dibisaquo-diäthylendiaminchromisalze und Trans-diaquo-diäthylendiaminchromisalze.[1]

$$\left[\begin{matrix} en & & O_2H_4 \\ & Cr & \\ H_4O_2 & & en \end{matrix}\right]X_3 \text{ und } \left[\begin{matrix} en & & OH_2 \\ & Cr & \\ H_2O & & en \end{matrix}\right]X_3.$$

1. Chlorid, $[Cr\,en_2(OH_2)_2]Cl_3$.

Zur Darstellung des Chlorids verreibt man das Trans-hydroxoaquobromid $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$ mit konzentrierter Salzsäure. Es bildet sich sofort ein rötlichbraunes Pulver, welches man aus seiner konzentrierten, wässerigen Lösung mit konzentrierter Salzsäure umfällt. Falls die Abscheidung des Chlorids schnell erfolgt, so erhält man auf diese Weise glänzende, flache, durchsichtige, braunstichig-orange Nadeln. Diese Krystalle verwittern schnell an der Luft, und mit Alkohol werden sie sofort matt; allem Anschein nach bestehen sie aus einem sauren Chlorid der Transdiaquoreihe, es gelang aber wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht, sie unverändert zur Analyse zu bringen. Die weiter unten folgenden Angaben über die Eigenschaften des Chlorids der Transdiaquoreihe beziehen sich sämtlich auf ein mit Alkohol gewaschenes, völlig verwittertes Produkt, in welchem das normale Trans-diaquochlorid $[Cr\,en_2(OH_2)_2]Cl_3$ vorliegt.

Werden beim Umfällen des rohen Chlorids mit Salzsäure die Konzentrationsverhältnisse so gewählt, dafs die Abscheidung des Chlorids langsam erfolgt, so entstehen neben den flachen Nadeln noch durchsichtige, körnige, nicht verwitternde, braunorange Krystalle. Welche Hydratform des Diaquochlorids in den letzteren vorliegt, wurde noch nicht untersucht.

Das Trans-diaquochlorid löst sich in Wasser spielend mit schön oranger Farbe zu einer stark sauer reagierenden Flüssigkeit. Versetzt man die stark abgekühlte Lösung des Chlorids in 10%iger Salpetersäure mit Silbernitrat, so findet sofort eine quantitative Abscheidung von Chlorsilber statt; das Filtrat des Chlorsilbers besitzt noch die ursprüngliche Lösungsfarbe des Transdiaquosalzes; wir müssen also allen drei Chloratomen des Chlorids primären Ionencharakter zuschreiben.

Auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure zur konzentrierten wässerigen Lösung des Chlorids krystallisieren bald schöne, glänzende, flache, durchsichtige Nadeln von braunstichigoranger Farbe aus, die beim Waschen mit Alkohol nicht verwittern. Da sie chlorfrei sind,

---

[1] Unter Mitarbeit von Herrn R. PRADE.

so liegt in ihnen das Nitrat der Transdiaquoreihe vor. Die Ausbeute an Nitrat ist fast quantitativ.

Fügt man zur konzentrierten wässerigen Lösung des Diaquochlorids Pyridin hinzu, so scheidet sich sofort das fleischfarbene, basische Chlorid der Reihe ab; auf Zusatz von Jodkalium zur konzentrierten wässerigen Diaquochloridlösung krystalliert das fleischfarbene, basische Jodid $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]J_2$ aus.

Über die Umwandlung des Transdiaquochlorids in Transdichlorochlorid wurde folgendes konstatiert: Wird festes Transdiaquochlorid auf einem Uhrglas auf dem Wasserbade erwärmt, so geht es allmählich in ein violettstichig graues Pulver über, welches sich spielend mit schmutzigroter Farbe in Wasser löst. Aus dieser Lösung fallen auf Zusatz von Jodkalium die graugrünen, glänzenden Blättchen des Transdichlorojodids $[Cr\,en_2\,Cl_2]J$ aus; die Mutterlauge derselben ist schmutzigrot gefärbt. Falls beim Erhitzen auch Cisdichlorochlorid entstanden wäre, so hätten sich mit Jodkalium violette Cisdichlorojodidkrystalle bilden müssen.

Dampft man die wässerige Lösung des Transdiaquochlorids nach dem Zusatz von etwas Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so erhält man einen grünen Rückstand, dessen wässerige Lösung auf Zusatz von Jodkalium graugrünes Transdichlorojodid gibt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur geht das Transdiaquochlorid in salzsaurer, wässeriger Lösung allmählich in Transdichlorsalz über, wie folgender Versuch zeigt: Eine konzentrierte wässerige Lösung des Transdiaquochlorids wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt; hierbei wurden die Konzentrations- und Mengenverhältnisse so gewählt, daſs keine Diaquochloridkrystalle ausfielen. Das Ganze blieb nun einige Tage lang bedeckt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es hatten sich dann die charakteristischen, prachtvoll glänzenden, tafelförmigen, grünen Krystalle des sauren Transdichlorochlorids abgeschieden.

Während so das Transdiaquochlorid in stark saurer Lösung keine Umlagerungsreaktionen zeigt, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen, geht es, wie die folgende Versuchsserie ergibt, in nicht angesäuerter, wässeriger Lösung allmählich in ein Salz der Cisreihe über: Läſst man eine wässerige Lösung des Transdiaquochlorids etwa 5 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dampft dieselbe dann nach Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade ein, löst den Rückstand in Wasser und gibt zur Lösung Jodkalium, so scheidet sich, wie bei der analogen Behandlung der

frisch bereiteten Chloridlösung, graugrünes Transdichlorojodid ab. Wird aber eine 24 Stunden alte wässerige Lösung des Transdiaquochlorids nach diesen Angaben aufgearbeitet, so erhält man schon ein Gemenge von graugrünem Transdichlorojodid und violettem Cisdichlorojodid, und nimmt man schliefslich eine wässerige Transdiaquochloridlösung, die etwa $2^1/_2$ Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt worden ist — sie ist dann violettstichig rot geworden —, so krystallisiert auf Zusatz von Jodkalium zur Lösung des beim Eindampfen mit Salzsäure entstandenen Rückstandes reines, violettes Cisdichlorojodid aus, dem jetzt kein Transdichlorojodid mehr beigemengt ist.

Diese bei gewöhnlicher Temperatur ganz allmählich erfolgende Umlagerung des Transdiaquochlorids wird durch Temperaturerhöhung stark beschleunigt. Kocht man die wässerige Lösung des Chlorids nur einige Male auf, dampft dann mit Salzsäure ein und versetzt die Lösung des Rückstandes mit Jodkalium, so scheidet sich schon reines, violettes Cisdichlorojodid ab, dem kein Transsalz mehr beigemengt ist.

Analyse. (Das Chlorid wurde vor der Analyse mehrfach mit Alkohol gewaschen und dann über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1282 g Substanz gaben 0.0302 g Cr_2O_3.
0.1070 g Substanz gaben 0.0256 g Cr_2O_3.
0.1200 g Substanz gaben 0.1619 g AgCl.
0.1024 g Substanz gaben 0.1370 g AgCl.
0.1042 g Substanz gaben 17.0 ccm N (21°, 710 mm).

Ber.:	Cr	16.56		Cl	33.85		N	17.80
Gef.:	Cr	16.13	16.38	Cl	33.36	33.08	N	17.70

2. Bromid, $[Cr\,en_2(OH_2)_2]Br_3$ und $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$.

Verreibt man das Trans-hydroxoaquobromid $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$ mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so entsteht sofort ein braunoranges Pulver des gesuchten Bromids. Zur Reinigung wird das so erhaltene rohe Bromid in möglichst wenig Wasser gelöst und dann mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure wieder ausgefällt. Die Ausbeute ist gut.

Das Bromid bildet schöne, glänzende, braunstichig orange, durchsichtige, prismatische Nadeln, die lange Zeit an der Luft aufbewahrt werden können, ohne dafs sie verwittern. Gemäfs den Ergebnissen der Analyse besitzen sie vier Moleküle Wasser. Behandelt

man die Krystalle mit Alkohol, so zerfallen sie zu einem hellrötlichbraunen Pulver, ebenso verwittern sie neben Phosphorpentoxyd; hierbei findet eine Abgabe von zwei Molekülen Wasser statt.

In Wasser ist das Bromid leicht mit schön oranger Farbe löslich; die wässerige Lösung reagiert stark sauer. Löst man das Bromid bei 0° in 10°/$_0$iger Salpetersäure und fügt dann Silbernitrat hinzu, so wird, ohne dafs eine Änderung der Lösungsfarbe eintritt, momentan sämtliches Brom als Bromsilber abgeschieden, ein Zeichen, dafs sich alle drei Bromatome des Salzes als Ionen verhalten.

Auf Zusatz von blauem, oxalsaurem Chromkali, $[Cr(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$, zur konzentrierten, wässerigen Lösung des Bromids entsteht keine Fällung; dagegen bildet sich mit Kaliumoxalat ein bräunlichoranger, pulveriger, krystallinischer Niederschlag, der sich in Wasser nur schwer mit schwach rosa Farbe löst. Krystallisiert man ihn aus wenig warmem Wasser um, so erhält man glänzende, braunstichig orange Blättchen. Läfst man den mit Kaliumoxalat entstandenen, bräunlichorangen Niederschlag mitsamt der Mutterlauge mehrere Stunden stehen, so verschwindet er wieder und es bilden sich die glänzenden, roten, kompakten Krystalle des in Wasser unlöslichen Doppelsalzes $[Cr\,en_2(C_2O_4)_2][Cr\,en(C_2O_4)_2]$; durch Einwirkung einer wässerigen Jodkaliumlösung lassen sich die letzteren in das orangefarbene Oxalatojodid $[Cr\,en_2(C_2O_4)]J$ überführen.

Eine konzentrierte wässerige Bromidlösung gibt mit festem Rhodankalium bald eine Ausscheidung von durchsichtigen, prismatischen, bräunlichorangen Nadeln, die sich in Wasser gut mit oranger Farbe lösen. Hier liegt wohl das Rhodanid der Transdiaquoreihe vor. Löst man aber das Bromid in wenig Wasser, säuert mit Essigsäure an und fügt eine wässerige Rhodankaliumlösung im Überschufs hinzu, so erfolgt primär keine Fällung; erst im Verlaufe von einigen Tagen setzen sich einheitlich aussehende rote Krystalle ab. Dieselben sind schwer in Wasser löslich, lösen sich aber leicht mit roter Farbe in Pyridin. Wahrscheinlich haben wir es hier mit einem komplexen Rhodanatosalz zu tun.

Wird eine konzentrierte wässerige Lösung des Bromids mit Pyridin versetzt, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute die fleischfarbenen, glänzenden Blättchen des Transhydroxobromids $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$. Das entsprechende Transhydroxojodid, $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]J_2$, entsteht auf Zusatz von Jodkalium zur Lösung des Diaquobromids; Pyridinzugabe ist in diesem Falle nicht erforderlich.

Beim Eindampfen der mit Bromwasserstoffsäure angesäuerten wässerigen Lösung des Bromids auf dem Wasserbade hinterbleibt ein grüner Rückstand. Derselbe löst sich in Wasser mit grüner Farbe; gibt man zu der grünen Lösung Jodkalium oder Natriumdithionat hinzu, so krystallisieren die charakteristischen, glänzenden, grünen Nadeln des Trans-dibromojodids $[Cr\,en_2\,Br_2]J$, resp. Transdibromodithionats $[Cr\,en_2\,Br_2]_2S_2O_6$ aus.

Erwärmt man das feste Trans-dibisaquobromid auf 100—120°, so entsteht ein Gemenge von Cis- und Transdibromobromid $[Cr\,en_2.Br_2]Br$; im Gegensatz dazu gibt das isomere Dibisaquobromid der Cisreihe unter den gleichen Bedingungen nur Cisdibromobromid. Beim Verreiben des Gemenges der beiden Dibromobromide mit wenig Wasser geht hauptsächlich das grüne Transdibromobromid in Lösung; auf Zusatz von Jodkalium zu der entstandenen Lösung krystallisiert grünes Transdibromojodid aus, welches nach einmaligem Umfällen mit Jodkalium rein ist. Der Rückstand löst sich in Wasser mit violetter Farbe; aus dieser violetten Lösung bildet sich mit Jodkalium ein Niederschlag der violetten, glänzenden Blättchen des Cisdibromojodids $[Cr\,en_2\,Br_2]J$.

Analyse des lufttrockenen Bromids: $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$.

0.1091 g Substanz gaben 0.0171 g Cr_2O_3.

0.1031 g Substanz gaben 0.1206 g AgBr.

0.1110 g Substanz gaben 11.6 ccm N (19°, 737 mm).

0.1477 g Subst. verloren über Phosphorpentoxyd 0.0111 g H_2O.

0.1132 g Subst. verloren über Phosphorpentoxyd 0.0082 g H_2O.

Ber.:	**Cr**	10.76	**Br**	49.58	**N**	11.60	**2H$_2$O**	7.45	
Gef.:	**Cr**	10.73	**Br**	49.78	**N**	11.85	**2H$_2$O**	7.52	7.24

Brombestimmung des über P_2O_5 getrockneten Bromids: $[Cr\,en_2(OH_2)_2]Br_3$.

0.1050 g Substanz gaben 0.1324 g AgBr.

Ber.:	**Br**	53.56
Gef.:	**Br**	53.66

d) Trans-hydroxoaquo-diäthylendiaminchromisalze[1]

$$\left[{}^{en}_{H_2O}{}Cr{}^{OH}_{en}\right]X_2.$$

1. **Bromid**, $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$.

a) Darstellung aus grünem Transdibromobromid (beste Methode).

---

[1] Unter Mitarbeit von Herrn R. Prade.

Läfst man die grüne, wässerige Lösung des Transdibromobromids[1] einige Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ist die ursprünglich grüne Farbe derselben verschwunden und in braunrot übergegangen. Nach etwa zwei Tagen sättigt man die Lösung mit Bromkalium und fügt das gleiche Volumen an Pyridin hinzu. Es bildet sich ein dicker, breiiger, hellfleischfarbener Niederschlag, den man nach einer Stunde absaugt; die Mutterlauge desselben ist stark violettrot gefärbt. Die Fällung besteht aus einem Gemenge von Bromkalium und dem gesuchten Transhydroxoaquobromid, man wäscht sie so lange mit wenig Wasser oder mit 50%igem Alkohol, bis das Bromkalium entfernt ist und trocknet dann den Rückstand auf Ton an der Luft.

b) Darstellung aus graugrünem Transdichlorochlorid.

Man löst das Transdichlorochlorid $[Cr\,en_2\,Cl_2]Cl, H_2O$ in wenig Wasser, erwärmt die Lösung zunächst etwas und kocht sie dann einmal ganz kurz auf. Es entsteht so eine violettstichigrote Lösung, die man abkühlt, mit Bromkalium sättigt und dann mit etwa dem gleichen Volumen Pyridin versetzt. Den entstandenen hellfleischfarbigen Niederschlag saugt man ab und behandelt ihn mit 50%igem Alkohol zur Entfernung des beigemengten Bromkaliums. Der Rückstand ist Transhydroxoaquobromid, identisch mit dem aus Transdibromobromid dargestellten Produkt.

c) Darstellung aus braunorangem Trans-dibisaquobromid.

Man gibt zu einer konzentrierten, wässerigen Lösung des Transdibisaquobromids $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$ einen Überschufs an Pyridin. Das Transhydroxoaquobromid scheidet sich sofort in sehr guter Ausbeute ab. Nach diesem Verfahren entsteht das basische Bromid in reinster Form; das Trans-dibisaquobromid wird am besten durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf nach a) dargestelltes Hydroxoaquobromid gewonnen.

d) Eigenschaften des basischen Bromids.

Das basische Bromid der Transreihe bildet kleine, glänzende, fleischfarbene Blättchen, die in Wasser gut mit gelbroter Farbe löslich sind. Seine wässerige Lösung reagiert neutral; auf Zusatz von Silbernitrat scheidet sich reines AgBr ab, dem kein Ag_2O

[1] Man nimmt hierzu die wässerige Lösung, die entsteht, wenn man in die wässerige Aufschlämmung des Quecksilberbromiddoppelsalzes $[Cr\,en_2Br_2]Br, HgBr_2$ Schwefelwasserstoff einleitet; sie enthält freie HBr und ist dadurch stabilisiert. (Siehe: *Z. anorg. Chem.* 56 (1907), 286.

beigemengt ist. Gibt man zur wässerigen Lösung des basischen Bromids irgend eine Mineralsäure hinzu, so schlägt die Farbe der Lösung sofort unter Bildung von Aquosalzen von gelbrot nach rötlichgelb um. Beim Verreiben des festen basischen Bromids mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entsteht sofort braunoranges Trans-dibisaquobromid, charakteristisch verschieden, auch in der Art der Abscheidung,[1] vom rotorangen Cisdibisaquobromid.

Durch doppelten Umsatz des basischen Bromids in wässeriger Lösung mit Jodkalium bildet sich das entsprechende basische Jodid, und zwar in Form seidenglänzender, fleischfarbener Blättchen.

Erhitzt man das Transhydroxobromid mehrere Stunden lang auf 110—120°, so bleibt es völlig unverändert; in derselben Zeit ist das basische Bromid der Cisreihe in das blauviolette Dioldichrombromid übergegangen.

Analyse des lufttrockenen Salzes.

0.1032 g Substanz gaben 0.1064 g AgBr.

0.1056 g Substanz gaben 0.0220 g Cr_2O_3.

0.1114 g Substanz gaben 15.7 ccm N (21°, 719 mm).

Ber.:	Cr	14.19	Br	43.59	N	15.26
Gef.:	Cr	14.26	Br	43.87	N	15.48

2. Jodid, $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]J_2$.

Zur Darstellung des basischen Jodids gibt man zu einer wässerigen Lösung des Bromids der Reihe Jodkalium hinzu. Das Jodid krystallisiert dann in guter Ausbeute in seidenglänzenden, fleischfarbenen Blättchen aus.

Das basische Jodid ist in Wasser sehr schwer mit gelbroter Farbe löslich. Die wässerige Lösung reagiert neutral; versetzt man sie mit Silbernitrat, so scheidet sich reines Silberjodid ab, dem kein Silberoxyd beigemengt ist.

Verreibt man das basische Jodid mit Bromwasserstoffsäure, so bildet sich sofort Transdibisaquosalz.

Analyse des lufttrockenen Jodids:

0.1480 g Substanz gaben 0.1507 g AgJ.

0.1258 g Substanz gaben 0.0212 g Cr_2O_3.

[1] Die festen Transhydroxokörper geben mit konz. Säuren pulverförmige Aquosalze, während sich aus den festen Cishydroxokörpern die Aquosalze sofort in grobkrystallinischer Form bilden.

Ber.:	Cr 11.30	J 55.09
Gef.:	Cr 11.54	J 55.04

3. Dithionat, $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$.

Man fügt zu einer konzentrierten, wässerigen Lösung des Transhydroxoaquobromids $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$ einen Überschuſs an festem Natriumdithionat, schüttelt einige Male um und läſst das Ganze etwa $^1/_2$ Stunde lang stehen.[1] Es haben sich dann prismatische bis kompakte fleischfarbene Krystalle abgesetzt; sie werden mechanisch von den Natriumdithionatkrystallen getrennt und mit wenig Wasser gewaschen. Sollte das so gewonnene basische Dithionat noch nicht ganz bromfrei sein, so muſs es noch einmal mit Natriumdithionat umgefällt werden. Die Ausbeute ist schlecht.

Die Farbennuance des basischen Dithionats ist etwas weniger rotstichig als die des entsprechenden Bromids und Jodids. In Wasser ist es ziemlich gut mit gelbroter Farbe löslich, und zwar erheblich leichter als das Cis-Isomere. Die wässerige Lösung reagiert neutral, sie zeigt gegen rotes Lackmus eine ganz minimal alkalische, und gegen blaues Lackmus eine ganz minimal saure Reaktion.[2]

Analyse des lufttrockenen Salzes. (Die analysierten Substanzproben bestanden aus kleinen kompakten Krystallen.)

0.0819 g Substanz gaben 0.1034 g $BaSO_4$
0.0504 g Substanz gaben 0.0106 g Cr_2O_3.

Ber.:	Cr 14.19	S 1743
Gef.:	Cr 14.40	S 17.34

Meinem Assistenten Herrn Dr. PRADE danke ich auch an dieser Stelle für seine wertvolle Hilfe.

[1] Man darf die Lösung nicht allzulange stehen lassen, da sich die primär gebildeten Krystalle allmählich unter Violettfärbung der Flüssigkeit auflösen.

[2] Dasselbe gilt für das Bromid und Jodid der Reihe.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, April 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1908.

Über den Einflufs der Temperatur auf die Komplexbildung in Lösung.

Von

ALFRED BENRATH.

In einer früheren Arbeit[1] habe ich darauf hingewiesen, dafs in wässeriger Lösung ein Gemisch von Kupferchlorid und Cadmiumchlorid eine geringere Gefrierpunktserniedrigung hervorruft, als diejenige sein würde, welche sich als Summe der Erniedrigungen, die durch die einzelnen Komponenten bewirkt werden, berechnet, während der Siedepunkt in normaler Weise erhöht wird. Hieraus könnte man der VAN'T HOFFschen Theorie der Lösungen gemäfs schliefsen, dafs die beiden Salze sich in Lösung in der Kälte zu Komplexen vereinigen, welche bei höherer Temperatur zerfallen. Da die bisher beobachteten Komplexbildungen exothermische Reaktionen sind, so liefs sich dieses Ergebnis voraussehen, denn wenn sich der Komplex überhaupt spaltet, so mufs diese Spaltung mit der Temperatur zunehmen, wenn nicht unvorhergesehene Störungen eintreten.

Spekulationen über die Frage, ob die Moleküle der Salze einzeln oder als Komplexe in der Lösung vorhanden sind, werden aber immer zu fraglichen Resultaten führen, da wir über die Funktionen der Moleküle in einer Lösung ebensowenig erfahren können, wie über die der Atome im Molekül. Wir können wohl sagen, dafs sich die Auflösung eines Salzgemisches ebenso verhält, wie die des komplexen Salzes, aber nicht, dafs die Moleküle des letzteren als solche in der Lösung vorhanden sind. Da zahllose Versuche zeigen, dafs aus einer Lösung unter wenig veränderten Bedingungen verschiedene Komplexe ausfallen können, so ist es zweckmäfsig, anzunehmen, Lösungen seien einheitliche Verbindungen,

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 54 (1907), 329.

Phasen, deren Grenzfälle die „chemisch reinen“ Stoffe sind, von denen sich die unter den gegebenen Bedingungen existenzfähigen abscheiden. Da es sich also bei Temperaturänderungen nicht um Änderungen des aufgelösten Stoffes, sondern um solche der ganzen Lösung handelt, so erscheint es nicht überflüssig, an einer Reihe von Salzgemischen zu prüfen, ob sich ihre Lösungen bei Temperaturänderungen so verhalten, wie man es mit Hilfe der van't Hoffschen Theorie voraussehen kann. Folgende Versuche zeigen, dafs das tatsächlich der Fall ist.

Die Abweichung der gefundenen Siedepunktserhöhung von der aus den Partialerhöhungen berechneten ist nicht nur von der Natur, sondern auch von der Konzentration der Komponenten abhängig. Zur Orientierung untersuchte ich das Verhalten von Chloriden in Chlornatriumlösungen von verschiedenen Konzentrationen, wobei sich herausstellte, dafs die Siedepunktserhöhung, die eine bestimmte Menge eines Chlorids hervorruft, mit der Konzentration der Chlornatriumlösung entweder zu- oder abnimmt. In folgender Tabelle bedeuten die Zahlen der Horizontalreihen die Siedepunktserhöhung, die durch die darüber in der ersten Reihe stehenden Mengen von Chloriden in 100 g Wasser hervorgerufen wird, in dem die in der ersten Vertikalreihe verzeichneten Mengen Chlornatrium aufgelöst sind.

	2 g NaCl	2.55 g KCl	4.615 g $CuCl_2$	8.103 g $CoCl_2.6aq$	7.487 g $CdCl_2.2aq$	9.265 g $HgCl_2$
0 g	0.300	0.273	0.305	0.385	0.222	0.180
5 g	0.367	0.331	0.358	0.408	0.107	−0.045
10 g	0.395	0.360	0.405	0.477	0.035	−0.100
15 g	0.427	0.391	0.450	0.561	−0.013	−0.125

Da sich nun Kobalt- und Kupferchlorid dem Natriumchlorid analog verhalten, so kann man bei ihnen nicht von Komplexbildung reden, auch nicht bei so hohen Konzentrationen der Chlornatriumlösung, dafs schon deutlicher Farbenumschlag wahrzunehmen ist.[1]

In alkoholischer Lösung ruft eine Anzahl von Salzgemischen, die es in wässeriger Lösung nicht tun, abnorm kleine Siedepunktserhöhung hervor, eine Tatsache, die man den Abegg-Bodländerschen Vorstellungen gemäfs mit der geringen Dissoziation der Salze in Verbindung bringen kann. Da viele Chloride in Alkohol unlöslich sind, so ist eine systematische Untersuchung dieser Verhält-

[1] Vergl. *Z. anorg. Chem.* 54 (1907), 328.

nisse unmöglich. Jedenfalls aber zeigte sich, dafs aufser Gemischen von Lithiumchlorid mit Quecksilber-, Cadmium- und Zinkchlorid, auch solche mit Kupfer- und mit Kobaltchlorid abnorm kleine Siedepunktserhöhungen bewirken, während sich ein Gemisch von Lithium- und Calciumchlorid normal verhält. Darauf, dafs Kobaltchlorid mit Calciumchlorid in alkoholischer Lösung Komplexe bildet, haben schon DONNAU und BASSET[1] hingewiesen.

In folgender Tabelle zeigt die erste horizontale Zahlenreihe die Siedepunktserhöhungen, welche von den darüber stehenden Mengen der Chloride in 100 g Alkohol bewirkt werden, die zweite diejenigen, welche eine Mischung dieser Mengen mit 2 g LiCl.2 aq hervorruft, während die dritte die Summe der Erhöhungen, die durch die einzelnen Komponenten hervorgerufen werden, bezeichnet. Während diese Zahl bei Calciumchlorid kleiner ist als die darüber stehende, ist sie bei Kupfer- und bei Kobaltchlorid gröfser.

2 g LiCl.2aq	10 g $CaCl_2$	11.13 g $CoCl_2$.6aq	6.353 g $CuCl_2$
0.465	0.680	0.240	0.460
	1.340	0.630	0.800
	1.145	0.705	0.925

Man darf also Schlüsse, die man aus dem Verhalten von Salzgemischen in einem Lösungsmittel gezogen hat, nicht ohne weiteres auf ein anderes übertragen.

Folgende Versuche wurden mit wässerigen Lösungen angestellt. Nur der Einflufs der Konzentration und der Temperatur wurden berücksichtigt.

Einige Gemische von Nitraten, die nach den Untersuchungen von LE BLANC und NAYES[2] abnorm kleine Gefrierpunktserniedrigung aufweisen, verhalten sich bei Siedetemperatur normal. Der Siedepunkt, den 4.04 g KNO_3 in einer Lösung von bezw. 2 g KNO_3, 6.62 g $Pb(NO_3)_2$, 4.23 g $Sr(NO_3)_2$ in 100 g Wasser hervorriefen, betrug bezw. 0.335°, 0.335°, 0.360°. Die Vergleichsbestimmung wurde nicht in reinem Wasser, sondern in verdünnter Salpeterlösung ausgeführt, weil Salzlösungen gleichmäfsiger sieden als reines Wasser.

Da die Komplexbildung mit steigender Konzentration zunimmt, so könnte man annehmen, es sei gleichgültig, wenn man dieselbe Wirkung erzielen will, welche Komponente man im Überschufs anwendet. Das ist aber in einer Lösung eines Gemisches von Cad-

[1] *Trans. Chem. Soc.* 81 (1902), 939.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 6 (1896), 385.

miumchlorid und Alkalichlorid nicht der Fall, da ein Gemisch von wenig Alkalichlorid und viel Cadmiumchlorid den Siedepunkt in normaler Weise erhöht, während ein Gemisch von wenig Cadmiumchlorid und viel Alkalichlorid abnorm kleine Siedepunktserhöhung bewirkt.

Folgende Tabelle zeigt den Einflufs, den verschiedene Mengen von Natrium- und von Kaliumchlorid auf den Siedepunkt einer Cadmiumchloridlösung ausüben, welche 43.8 g $CdCl_2$.2 aq in einem Liter Wasser aufgelöst enthält. In Tabelle A zeigt die erste Horizontalreihe die angewandten Mengen Chlorkalium, die zweite die Siedepunktserhöhungen, welche durch diese Mengen in 104.4 g der Lösung, die dritte die Erhöhungen, die durch diselben Mengen in 100 g Wasser hervorgerufen werden. Tabelle B weist in derselben Anordnung die analogen Zahlen für Chlornatrium auf.

Tabelle A.

0.745	1.49	2.235	2.98	5.96
0.070	0.147	0.220	0.295	0.572
0.075	0.145	0.240	0.316	0.660

Tabelle B.

1.170	2.340	4.480	5.265	5.85
0.160	0.330	0.625	0.715	0.833
0.160	0.335	0.660	0.800	0.925

Es ist also ein grofser Überschufs an Alkalichlorid nötig, ehe die Anzeichen einer Komplexbildung bemerkbar sind.

Folgende Tabelle zeigt die Änderung des Siedepunktes einer $^1/_5$-norm. Chlornatriumlösung unter dem Einflusse nachstehender Mengen von Cadmiumchlorid. Angewandt wurden 101.2 g der Lösung. Die Anordnung der Tabelle ist dieselbe wie die der oben stehenden.

2.19	4.38	6.57	8.76	10.95
0.075	0.150	0.200	0.250	0.290
0.075	0.150	0.200	0.250	0.290

Cadmiumchlorid ruft also in der Lösung dieselbe Siedepunktserhöhung wie in reinem Wasser hervor, eine Tatsache, die man so deuten kann, dafs unter den bei diesem Versuch gewählten Bedingungen die beiden Salze nur unmerklich zu Komplexen zusammentreten.

Bemerkenswert ist aber, dafs der Siedepunkt konzentrierter Cadmiumchloridlösungen niedriger liegt, als er liegen müfste, wenn

die Siedepunktsänderungen den Konzentrationsänderungen proportional verliefen. Man kann diese Abweichung[1] so deuten, als vereinigten sich die Cadmiumchloridmoleküle miteinander zu Komplexen, und als sei die Neigung zur Autokomplexbildung gröfser als die zur Komplexbildung mit Alkalichloriden.

Gefrierpunktsbestimmungen zeigen, dafs bei niedriger Temperatur die Annahme, Cadmiumchlorid bilde Autokomplexe und zugleich Komplexe mit Alkalichloriden, zulässig ist.[2] Folgende Tabelle zeigt die Änderung der Gefrierpunktserniedrigung, die wechselnde Mengen von Cadmiumchlorid in einer $^1/_5$-norm. Chlornatriumlösung hervorrufen. Die Anordnung ist dieselbe wie die der anderen Tabellen.

2.19	4.38	6.57	8.76
0.340	0.600	0.805	0.950
0.376	0.640	0.890	1.147

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation gibt eine anschauliche Erklärung für das Verhalten der Salzgemische in Lösung. Nur das undissoziierte Molekül des Cadmiumchlorids verbindet sich mit den Chlorionen eines Chlorids zu komplexen Anionen. Da nun Cadmiumchlorid in Lösung merklich dissoziiert ist, so ist zuerst ein Überschufs von Chlorionen nötig, der die Dissoziation zurückdrängt, und dann erst kann die Addition vor sich gehen. Da nun die Dissoziation mit steigender Temperatur zunimmt, so ist auch eine gröfsere Menge von Chlorionen zu ihrer Zurückdrängung nötig, bei gleicher Konzentration also die Komplexbildung bei höherer Temperatur geringer als bei niederer. Diese Erklärung hat allerdings eine schwache Seite, nämlich die, dafs man mittels der osmotischen Methoden das Wachsen der Dissoziation mit der Temperatur nicht nachweisen kann, da die Zahlen, die man findet, wenn man die üblichen Konstanten den Berechnungen zugrunde legt, entweder auf ein Gleichbleiben oder ein Zurückgehen der Dissoziation mit steigender Temperatur hindeuten. Wenn auch die Hydrathypothese von Biltz und Jones diese Widersprüche prinzipiell aus dem Wege räumt, so ist sie doch noch zu unbestimmt, da sie noch keine einwandfreie Annahme über den Grad der Ionenhydration gestattet.

Ein in Lösung weniger dissoziiertes Chlorid wie Mercurichlorid, müfste demnach stärker zur Komplexbildung neigen als Cadmium-

[1] Vergl. Hittorf, *Pogg. Ann.* **106**, 337. — Kistiakowski, *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1896), 109.

[2] Vergl. Kistiakowski, l. c.

chlorid. Da weiter in diesem Fall der Neutralteil des Anions schon an sich undissoziiert ist, und die Konzentration der Kationen sich durch die Komplexbildung nicht ändert, was Le Blanc und Noyes[1] mittels Verseifungsbestimmungen nachgewiesen haben, so kann man aus der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunktserhöhung berechnen, welchen von den in fester Form bekannten Komplexen man in Wasser auflösen mufs, wenn man dieselbe Wirkung erzielen will. Daraus aber, dafs man dieselbe Lösung durch Auflösen von einander verschiedener Salze herstellen kann, darf man ebensowenig schliefsen, dafs diese Salze als solche in der Lösung vorhanden sind, wie man auf das Vorhandensein bestimmter Komponenten in einer chemischen Verbindung schliefsen darf, die man nach verschiedenen Methoden darstellen kann. Ebensowenig wie man in Bleisulfat, das aus $PbO + SO_3$ und aus $PbO_2 + SO_2$ entstehen kann, diese Komponenten als fertig gebildet vorhanden annimmt, ebensowenig darf man in einer Lösung, die durch Auflösung von $2NaCl + HgCl_2$ und von Na_2HgCl_4 entsteht, eine dieser Komponenten als vorhanden voraussetzen. Eine Lösung ist eben kein Gemisch sondern eine chemische Verbindung, die unter Energietönung entsteht. Die Theorien, welche die Lösungen als Gemische „chemisch reiner“, d. i. nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzter Verbindungen auffassen, sind methodisch zweckmäfsig, widersprechen aber in vielen Punkten der Erfahrung.

Le Blanc und Noyes[2] weisen darauf hin, dafs sich im Maximum zwei Moleküle Chlorwasserstoff oder Chlornatrium in wässeriger Lösung an ein Molekül Mercurichlorid anlagern, während Kaliumchlorid sich in weit höherem Mafse anzulagern vermag. Da diese Autoren die Änderung, die wechselnde Mengen von Sublimat in $^1/_1$-Normallösungen der Chloride hervorrufen, bestimmten, und so für die Chlorkaliumlösung den Grenzwert nicht erreichten, da die Lösung bald in bezug auf den Komplex $KHgCl_3$ gesättigt war, so habe ich diese Untersuchungen in der Weise ergänzt, dafs ich wechselnde Mengen der Chloride zu einer $^1/_5$-norm. Sublimatlösung hinzufügte. Die Anordnung der Tabellen ist dieselbe wie die der früher mitgeteilten.

Tabelle A zeigt die Versuche mit Chlornatrium, Tabelle B mit Chlorkalium.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1896), 389 ff.

[2] l. c.

Tabelle A. NaCl.

0.585	1.17	1.755	2.340	3.510	4.095	4.680	5.85	6.435
0.362	0.685	1.010	1.310	1.895	2.275	2.600	3.375	3.730
0.370	0.734	1.080	1.420	2.100	2.465	2.800	3.575	3.930

Tabelle B. KCl.

1.490	3.725	4.470	5.215	7.450	11.185
0.660	1.220	1.505	2.140	3.162	4.700
0.705	1.412	1.705	2.350	3.400	5.100

Während die Differenz zwischen der Erniedrigung, die Chlornatrium in reinem Wasser und in Sublimatlösung hervorruft, 0.200° nicht überschreitet, steigt sie bei Chlorkalium bis 0.400° an. Die Lösungen verhalten sich also so, als sei neben NaCl der Komplex Na_2HgCl_4 und neben KCl der Komplex K_4HgCl_6 aufgelöst worden. Darauf daſs NaCl sich gegen Sublimatlösung anders verhält als KCl haben zuerst Le Blanc und Noyes,[1] nachher Sherrill[2] hingewiesen.

Nicht nur bei Gefrier- sondern auch bei Siedetemperatur tritt diese Verschiedenheit zutage. Folgende Tabellen zeigen die Siedepunktserhöhungen, die wechselnde Mengen von Chlornatrium und von Chlorkalium in einer $^1/_5$-norm. Sublimatlösung hervorrufen.

Tabelle A. NaCl.

0.585	1.170	1.755	2.340	5.85
0.093	1.160	0.240	0.305	0.885
0.080	1.160	0.250	0.335	0.925

Tabelle B. KCl.

0.745	1.490	2.235	2.980	3.725	7.45
0.085	0.145	0.220	0.260	0.342	0.817
0.070	0.145	0.235	0.295	0.380	0.860

Die Differenz zwischen der Siedepunktserhöhung, welche die $^1/_1$-norm. Chlornatriumlösung reinem Wasser gegenüber zeigt, und derjenigen, welche das Gemisch von Chlornatrium und Sublimat hervorbringt, beträgt 0.040° = 4.3 °/₀ der Gesamterhöhung, für die $^1/_1$-norm. Chlorkaliumlösung 0,043° = 5 °/₀, beim Gefrierpunkt beträgt diese Differenz für Chlornatrium 0.200° = 5,6 °/₀, für Chlorkalium 0.238° = 7 °/₀. Also auch in diesem Falle wirkt die Temperaturerhöhung der Komplexbildung entgegen.

[1] l. c.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 733.

Zusammenfassung.

Gemische von Salzen, die in fester Form Komplexe miteinander bilden, und die den Gefrierpunkt ihrer Lösungen so beeinflussen, als sei nicht das Salzgemisch, sondern das komplexe Salz aufgelöst worden, üben auf den Siedepunkt einen verhältnismäſsig geringeren Einfluſs in dieser Hinsicht aus.

Der VAN'T HOFFschen Theorie der Lösungen gemäſs könnte man diese Tatsache so deuten, als verringere Temperaturerhöhung die Komplexbildung in Lösung.

In „schwach dissoziierenden" Lösungsmitteln, wie Alkohol, reagieren viele Salzgemische, die sich in wässeriger Lösung normal verhalten, als seien die Bestandteile zu Komplexen zusammengetreten.

Königsberg i. Pr., Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. März 1908.

Über die Hydrolyse wässeriger Lösungen von Ammoniumrhodanid bei Gegenwart von Metallhydroxyden.

Von

HERMANN GROSSMANN.

Alle Ammoniumsalze, auch die starker Säuren, erleiden in wässeriger Lösung, besonders bei höherer Temperatur, merkbare Hydrolyse. Diese läſst sich qualitativ leicht durch die saure Reaktion der Neutralsalzlösung erkennen und beruht auf der meist leichteren Flüchtigkeit des einen Hydrolysenproduktes, des Ammoniaks, gegenüber den Säuren. Quantitative Messungen über den Grad der Hydrolyse, die allgemein nach dem Schema

$$x\,NH_4R \rightleftarrows (x-n)\,NH_4R + n\,NH_3 + n\,HR$$

verläuft, sind erst in letzter Zeit, besonders durch NAUMANN und RÜCKER[1] angestellt worden nach einer Methode, welche zuerst NAUMANN und MÜLLER[2] beschrieben haben. Eine genaue Proportionalität zwischen dem Hydrolysengrad eines Ammoniumsalzes und der Stärke der ihm zugrunde liegenden Säure existieren übrigens nicht. Verhältnismäſsig gering ist die Spaltung jedenfalls bei den stärksten anorganischen Säuren, der Salzsäure, der Bromwasserstoffsäure usw. und auch der Rhodanwasserstoffsäure. Ammoniumsalze schwächerer Säuren dagegen werden beim Abdampfen wässeriger Lösungen relativ leicht zersetzt. So zerfällt eine Lösung von neutralem Ammoniumfluorid NH_4Fl sehr leicht unter Abspaltung von Ammoniak und liefert das saure Fluorid $NH_4Fl.HFl$. Auf diesem Zerfall beruht auch die seinerzeit von VON HELMOLT[3] nachgewiesene Möglichkeit, Ammoniumdoppelfluoride auch äuſserst schwacher Basen, wie

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] 74 (1905), 249.
[2] *Journ. prakt. Chem.* [2] 74 (1905), 215.
[3] *Z. anorg. Chem.* 3 (1893), 115.

z. B. Aluminiumhydroxyd, durch Kochen der Hydroxyde mit Ammoniumfluoridlösung zu erhalten, was dagegen bei den Ammonsalzen der starken Säuren mit diesen schwachen Basen nicht gelingt, wo die Hydrolyse meist unter 0.05 $^0/_0$ bleibt. (Naumann und Rücker.)

Viel weitgehender aber verläuft die hydrolytische Spaltung der Ammonsalze auch der starken Säuren, wenn man die Hydrolysenprodukte nicht auf physikalischem Wege (durch Fortkochen) entfernt, sondern sie auf chemischem Wege beseitigt, was durch Kochen der Lösungen mit Metallhydroxyden geschehen kann. Die Tatsache, dafs Ammoniumsalze Oxyde, Metallhydroxyde und auch Carbonate in erheblichem Mafse zu lösen vermögen, ist schon lange bekannt.[1] Über den Mechanismus dieser Reaktion, welche bei Anwesenheit verschiedener Metallhydroxyde durchaus nicht immer im gleichen Sinne verläuft, liegen aber verhältnismäfsig wenige, zum Teil einander widersprechende Arbeiten vor. Die Einwirkung der Metallhydroxyde auf ein Ammoniumsalz kann nämlich in folgenden drei Richtungen verlaufen, falls man von dem vierten Fall absieht, wo praktisch überhaupt keine Reaktion eintritt.

$$\text{I. } MeOH + NH_4R \rightleftarrows MeR + NH_3 + H_2O$$

$$\text{II. } MeOH + NH_4R \leftarrow\!\!\rightarrow [MeNH_3]R + H_2O$$

$$\text{III. } MeOH + 2NH_4R \rightleftarrows NH_4[MeR_2] + H_2O.$$

Auf diese Mannigfaltigkeit der Reaktionsmöglichkeiten bei einem Metallhydroxyd hat man bisher kaum Rücksicht genommen, sondern zu einseitig meist einen bestimmten Reaktionsverlauf als allein mafsgebend betrachtet. Tatsächlich aber liegen Fälle vor, wo eine Superposition der verschiedenen Reaktionen eintritt. Ferner hat man mit Unrecht meist die Annahme gemacht, dafs die Reaktionen der Hydroxyde des Magnesiums, Mangans, Zinks, Nickels, Kobalts und Kupfers auf Ammoniumsalze gleichmäfsig nach einem Schema verlaufen, obwohl vereinzelte Beobachtungen in der Literatur vorlagen, welche dieser Ansicht widersprachen.

In seiner bereits zitierten Arbeit über Ammoniumdoppelfluoride schildert von Helmoltz die Reaktion des Zinkhydroxyds auf Ammoniumchlorid in folgender Weise: Zinkoxyd treibt als eine starke(?) Base aus dem Salmiak Ammoniak aus, begibt sich an seine Stelle und bildet ein Doppelsalz, welches leicht löslich ist und beim Ver-

[1] Gmelin-Kraut, Handbuch (1872), II, 1, S. 569; vergl. auch Santi, *Bolletino farmaceutico* **43**, p. 673; *Chem. Centrbl.* **1904** II, 1624.

dunsten der Lösung in krystallisierter Form gewonnen werden kann. Die Reaktion verläuft demnach nach folgender Gleichung:

$$ZnCl_2 + 4NH_4Cl = ZnCl_2.2NH_4Cl + 2NH_3 + 2H_2O.$$

Nun hat aber bereits früher André[1] in einer eingehenden Studie über Ammoniakadditionsprodukte und Oxychloride des Magnesiums und Zinks nachgewiesen, dafs beim Kochen von Ammoniumchlorid mit Zinkoxyd nicht das Doppelchlorid $(NH_4)_2ZnCl_4$ entstehe, sondern ein Ammoniakadditionsprodukt, dessen Zusammensetzung in fester Form je nach der Konzentration der Lösung und der Dauer des Erhitzens variierte. Hier lag also ein bisher nicht gelöster Widerspruch vor. Es sei noch erwähnt, dafs die durchaus richtigen Angaben von André das Zinkoxyd nicht als eine starke Base erscheinen lassen, sondern als eine schwache, indem das Zinkion als ein Ion von schwacher Elektroaffinität sich mit NH_3 zu einem komplexen Ion vereinigt.

Angaben über die Einwirkung von Metallhydroxyden auf Ammoniumrhodanid liegen von Fleischer[2] vor, und diese Untersuchung zeigt im Gegensatz zu der gewöhnlich geäufserten Auffassung durchaus keine Übereinstimmung in dem Verhalten der Hydroxyde der von ihm untersuchten zweiwertigen Metalle. Diese ergänzungsbedürftigen Angaben von Fleischer bildeten nun den Ausgangspunkt meiner Studien und führten zu dem Ergebnis, dafs in der Tat eine viel gröfsere Mannigfaltigkeit in den Reaktionen der Metallhydroxyde auf Ammoniumrhodanid und wohl allgemein auf Ammonsalze besteht, als man bisher vermutete. Sie bilden insofern eine Bestätigung und Erweiterung der Arbeiten von W. Herz,[3] als sie zeigen, dafs die Komplikation, auf welche dieser Forscher bei physikalisch-chemischem Studium der Reaktion zwischen Ammoniumchlorid und Metallhydroxyden bei gewöhnlicher Temperatur traf, doch bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt werden können, und zwar durch die Untersuchung der Reaktionsprodukte, welche bei vollständiger Absättigung von Ammonsalzen und Metallhydroxyden in der Siedehitze erhalten werden können.

Um möglichst vergleichbare Verhältnisse zu haben, wurde stets die Einwirkung von frisch gefällten und gut ausgewaschenen Hydr-

[1] *Ann. chim. phys.* [6] **3** (1884), 85.
[2] *Lieb. Ann.* **179** (1875), 225.
[3] *Z. anorg. Chem.* **20**, 243; **22**, 297; **23**, 222; **24**, 123; **38**, 138.

oxyden auf siedende 10%ige Lösungen von Ammoniumrhodanid studiert und solange gekocht, bis nichts mehr aufgenommen wurde, wobei das verdampfende Wasser während der Absättigung stets wieder ersetzt wurde. Hierbei wurden folgende Reaktionen beobachtet:

a) Es wurde sämtliches Ammonsalz zersetzt, so daſs aus dem Filtrat die Rhodanide der Metalle, welche in Form ihrer Hydroxyde zur Reaktion gebracht wurden, im reinen Zustand erhalten werden konnten. Dies war der Fall bei den Alkalimetallen, den Metallen der alkalischen Erden, dem Lithium und dem Magnesium, d. h. bei denjenigen Elementen, welche im Sinne der Abegg-Bodländerschen Auffassung als stark elektroaffin anzusehen sind. Besonders bemerkenswert ist diese Reaktion für das Magnesium, dessen Hydroxyd in reinem Wasser bekanntlich auſserordentlich schwer löslich ist. Nach Fleischer sollten beim Magnesium ähnliche ammoniakhaltige Verbindungen wie beim Zink existieren, über die allerdings nähere Angaben von ihm nicht gemacht worden sind. Tatsächlich aber entsteht nur das schon von Meitzendorf[1] auf anderem Wege erhaltene Magnesiumrhodanid $Mg(SCN)_2 4H_2O$.

1.3300 g S ergaben 0.831 g $MgSO_4$.

Für $Mg(SCN)_2 4H_2O$ berechnet 11.81% Mg, gefunden 12.02% Mg.

Dieses Ergebnis, nach dem die oben geschilderte Reaktion beim Magnesium nicht zur Bildung von komplexen Ionen führt, steht auch in voller Übereinstimmung mit den Resultaten von Lovén[2] und Herz und Muhs.[3] Es liegen tatsächlich die Verhältnisse beim Magnesium einfacher als bei den anderen Metallen. Die gröſste Ähnlichkeit mit dem Magnesiumion weist in chemischer Hinsicht das ebenfalls stark elektropositive zweiwertige Manganion auf. Allerdings führte die Reaktion des Manganhydroxyds auf Ammoniumrhodanid nicht zur Bildung von reinem Manganrhodanid, da immer noch, selbst bei längerem Kochen, in der Lösung unzersetztes Ammoniumrhodanid vorhanden war, das als ebenfalls leicht löslich von dem Mangansalz durch Krystallisation nicht getrennt werden konnte, aber das Molekularverhältnis Mn : SCN = 1 : 2.4 (anstatt 1 : 2) zeigte doch, daſs hier weder ein Doppel- noch ein Komplexsalz ent-

[1] *Pogg. Ann.* **56**, 63.
[2] *Z. anorg. Chem.* **11** (1896), 404.
[3] *Z. anorg. Chem.* **38** (1903), 138.

standen war, dafs demnach, wie zu erwarten, das stark elektropositive Manganoion die gröfste Ähnlichkeit mit dem Magnesiumion zeigte.

b) Ganz anders dagegen verliefen die Reaktionen der schwächer basischen Hydroxyde wie $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Hg(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ und AgOH. Wegen der geringeren Elektroaffinität dieser Metalle führte die Reaktion hier nicht zur Bildung der einfachen Metallrhodanide, sondern es entstanden entweder komplexe ammoniakhaltige Kationen oder rhodanhaltige Anionen oder auch beides zusammen.

I. Es entstand nur ein komplexes Kation. Dieser Fall trat ein beim Zink, wo in Übereinstimmung mit FLEISCHER nur das Ammoniakadditionsprodukt $Zn(SCN)_2.2NH_3$ resp. $[Zn(NH_3)_2](SCN)_2$ isoliert werden konnte, während selbst die letzten Krystallisationen keine Spur eines Ammoniumdoppelrhodanids $(NH_4)_2Zn(SCN)_4$ enthielten. Viel schwieriger als Zinkhydroxyd löste sich frisch gefälltes Kupferhydroxyd. Hier konnte aus dem Filtrat eine analog zusammengesetzte Verbindung $Cu(SCN)_2.2NH_3$ resp. $[Cu(NH_3)_2](SCN)_2$ erhalten werden.[1]

II. Es entstand nur ein komplexes rhodanhaltiges Anion. Eine derartige Reaktion beobachtete FLEISCHER beim Silber, wo er die durch Wasser zersetzliche Verbindung $NH_4[Ag(SCN)_2]$ isolierte; andererseits fand ich, dafs die Reaktion von Kobaltoxydulhydrat auf Ammoniumrhodanid in dieser Weise verläuft. Es lösten sich bei längerem Kochen gröfsere Mengen des Hydroxyds zu einer roten Flüssigkeit, die beim Konzentrieren blau wurde. Beim Stehen über Schwefelsäure schieden sich dann lange blaue Nadeln des schon von ROSENHEIM und COHN[2] beschriebenen Ammoniumkobaltrhodanids $(NH_4)_2[Co(SCN)_4].4H_2O$ aus.

0.2402 g	Substanz	0.5536 g $BaSO_4$
0.3400 g	„	0.0505 g Co
0.4753 g	„	24.5 $^1/_{10}$ n. H_2SO_4.

Für $(NH_4)_2Co(SCN)_4.4H_2O$:	Ber.	Co 14.79	NH_4 9.02	S 32.08
	Gef.	„ 14.85	„ 9.28	„ 31.57

Die Isolierung dieser Verbindung auf dem oben beschriebenen Wege zeigt, dafs die Angabe von TREADWELL,[3] nach der das

[1] R. COHN, Inauguraldissertation, Berlin 1901, S. 52.
[2] *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 283.
[3] *Z. anorg. Chem.* 26 (1901), 109.

wasserfreie Salz durch Auflösung in Wasser vollständig in die Komponenten gespalten wird, nicht ganz richtig ist.

III. Es entsteht ein komplexes Kation und ein komplexes Anion. Einen solchen Fall beschrieb FLEISCHER beim Quecksilber, wo er die beiden Verbindungen $Hg_2O.NH_2(SCN)_2$ Oxydimercuriammoniumrhodanid und $(NH_4)_2.[Hg(SCN)_4]$ erhielt. Beim Cadmium wurden früher von mir die Verbindungen $[CdNH_3](SCN)_2$, $[Cd(NH_3)_2](SCN)_2$ und $(NH_4)_2Cd(SCN)_4.2H_2O$ erhalten;[1] beim Nickel gelang es zwar nicht auf dem geschilderten Wege gut charakterisierte Verbindungen zu erhalten, aber das Studium der Reaktion führte doch zur Isolierung von blaugrünen Ammoniakadditionsprodukten, welche allerdings nicht ganz scharf auf die Formel $Ni(SCN)_2.2NH_3$ stimmten und durch Wasser zersetzt wurden, und ferner von grünen, zerfliefslichen Doppelrhodaniden. Dafs man bei Anwendung passender Mengen Nickelrhodanid und Ammoniumrhodanid auch zu einer gut charakterisierten Doppelverbindung gelangen kann, haben früher ROSENHEIM und COHN[2] gezeigt. Ein gut charakterisiertes Ammoniakadditionsprodukt läfst sich dagegen mit Leichtigkeit aus der oben erwähnten Lösung gewinnen, wenn man die vom überschüssigen Nickelhydroxyd befreite Lösung mit konzentriertem Ammoniak zersetzt; dann entsteht die schön krystallisierte dunkelblaue Additionsverbindung $Ni(SCN)_2.4NH_3$. Man vermeidet nach dieser bequemen Darstellungsmethode die vorherige Isolierung von Nickelrhodanid.

Hydroxyde schwach elektroaffiner Metalle, wie die des Berylliums, Aluminiums, dreiwertigen Eisens, Chroms, Wismuts, Zirkons, Thoriums und Zinns wirken auf Ammoniumrhodanid und andere Ammonsalze starker Säuren, selbst nach längerem Kochen, kaum ein. Es sind das ja auch diejenigen Hydroxyde, welche durch Ammoniak aus ihren Lösungen, selbst bei Gegenwart von Ammonsalzen, quantitativ gefällt werden.

Aus diesen Versuchen ergibt sich eine Klassifizierung der wichtigeren anorganischen Hydroxyde in folgende drei Gruppen:[3]

1. Starke Basen, welche beim Kochen mit Ammonsalzen diese quantitativ zersetzen: NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, LiOH und $Mg(OH)_2$.

[1] *Berichte* 35 (1902), 2665.

[2] *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 293.

[3] Es erscheint wohl berechtigt, die Ergebnisse auf andere NH_4-Salze stabiler Säuren zu verallgemeinern.

2. Hydroxyde mittlerer Basizität, welche Ammoniakadditionsprodukte, Doppel- oder Komplexsalze oder beides beim Kochen mit Ammonsalzen bilden: $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Hg(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Ag(OH)$.

3. Schwache Basen, welche auf Ammonsalze wenig oder überhaupt nicht einwirken: $Be(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Bi(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, $Th(OH)_4$ und $Zr(OH)_4$ und andere.[1]

Eine Bestimmung der Basizität innerhalb der einzelnen Gruppen ist nach dem hier geschilderten Verfahren, welches nur die Endprodukte berücksichtigt, nicht möglich; dagegen dürfte ein vergleichendes Studium der unter wechselnden aber ungleich analogen Umständen bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit (Ammoniakentwickelung nach einer bestimmten Zeit, bei genau bestimmter Konzentration und bestimmter Temperatur) und darüber Aufschlufs geben können, wenn auch nicht verhehlt werden soll, dafs die Superposition mehrerer Vorgänge wie beim Quecksilber, Cadmium und Nickel eine definitive Entscheidung auf diesem Wege sehr erschweren dürfte.

Die vorliegenden Versuche sind vor 6 Jahren im chemischen Institut der Universität Münster ausgeführt worden, eine Veröffentlichung unterblieb aber bisher aus äufseren Gründen.

---

[1] Ein analoges Verhalten wie die Hydroxyde zeigen nach den Untersuchungen von CLERMONT (*Compt. rend.* 85 (1877), 37 und 88 (1878), 973) auch die Sulfide. Es ergab sich beim Studium der Reaktion von Sulfiden auf NH_4Cl-Lösungen ein weitgehender Parallelismus zwischen Elektroaffinität und Löslichkeit.

Münster, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1908.

Zur Stereochemie des Chroms VI.

Über mehrkernige Chromsalze.

Von

P. Pfeiffer

(experimentell bearbeitet von W. Vorster und R. Stern).

Im folgenden soll über zwei Reihen mehrkerniger Chromsalze, die Tetraäthylendiamin-dioldichromsalze $[Cr_2(OH)_2en_4]X_4$, und die Hexaäthylendiamin-hexoltetrachromsalze $[Cr_4(OH)_6en_6]X_6$ berichtet werden.

a) Dioldichromsalze.

Auf die Entstehungsweise und die Konstitutionsbestimmung der Dioldichromsalze bin ich schon in der dritten Abhandlung zur Stereochemie des Chroms[1] näher eingegangen. Es wurde in der betreffenden Arbeit auseinandergesetzt, dafs sich die Cis- und Trans-hydroxoaquodiäthylendiaminchromsalze, $\left[{}^{en}_{en}Cr{}^{OH_2}_{OH}\right]X_2$ und $\left[{}^{en}_{HO}Cr{}^{OH_2}_{en}\right]X_2$,[2] ganz in Übereinstimmung mit den aufgestellten Konfigurationsformeln, dadurch scharf voneinander unterscheiden, dafs die ersteren beim Erhitzen Wasser abspalten, unter Bildung von blauvioletten mehrkernigen Chromsalzen, während die letzteren sich unter diesen Umständen nicht verändern. Es konnte ferner gezeigt werden, dafs diese Wasserabspaltung bei den Cishydroxosalzen folgendermafsen verläuft:

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 56 (1907), 261.

[2] Die „Bisaquosalze" stimmen in dieser Beziehung mit denjenigen „Aquosalzen" überein, welche ihnen per Konstitution und Konfiguration entsprechen; der Einfachheit halber sind die Betrachtungen und Formulierungen meist nur mit den einfacher zusammengesetzten „Aquosalzen" durchgeführt worden.

$$X_2\left(\begin{matrix}en\\en\end{matrix}\!>Cr<\!\begin{matrix}\boxed{OH_2} & OH\\ OH & \boxed{H_2O}\end{matrix}\!>Cr<\!\begin{matrix}en\\en\end{matrix}\right)X_2 \longrightarrow X_2\left(\begin{matrix}en\\en\end{matrix}\!>Cr<\!\begin{matrix}\overset{H}{O}\\ \underset{H}{O}\end{matrix}\!>Cr<\!\begin{matrix}en\\en\end{matrix}\right)X_2,$$

dafs also je 2 Moleküle des Hydroxokörpers sich unter Wasserabspaltung derart ineinander schieben, dafs jedesmal der Hydroxorest des einen Moleküls das Wassermolekül des zweiten Hydroxosalzmoleküls ersetzt.[1]

Zur näheren Orientierung sei hier noch folgendes über die Gewinnung und die Eigenschaften der Dioldichromsalze hinzugefügt. Man kann zu ihrer Darstellung sowohl von dem Hydroxoaquodithionat $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH_2\\OH\end{matrix}\right]S_2O_6$, wie auch von den Hydroxobisaquosalzen $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH_2\\OH\end{matrix}\right]Br_2, H_2O = \left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\OH\end{matrix}\right]Br_2$ und $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH_2\\OH\end{matrix}\right]J_2, H_2O = \left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\OH\end{matrix}\right]J_2$ ausgehen. Alle drei Körper verlieren beim Erhitzen ihre Wassermoleküle unter Bildung der betreffenden Diolsalze. Praktisch wurde als Ausgangsmaterial meist das Hydroxobromid gewählt. Das blauviolette Erhitzungsprodukt dieses Körpers enthält als Hauptbestandteil das Dioldichrombromid; daneben bildet sich aber auch immer etwas gelbes Luteobromid $[Cr\,en_3]Br_3$ und ein roter Körper unbekannter Natur. Dasselbe Dioldichrombromid entsteht ferner bei gewöhnlicher Temperatur, im Gemenge mit Hydroxobisaquobromid, bei der Einwirkung von Pyridin auf die wässerige Lösung des Cis-dibisaquobromids $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_3$.[2] Als Zwischenprodukt ist das Hydroxobromid anzunehmen:

$$\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_3 + Py = \left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\OH\end{matrix}\right]Br_2 + PyHBr + H_2O;$$

$$2\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\OH\end{matrix}\right]Br_2 = \left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr<\begin{matrix}\overset{H}{O}\\ \underset{H}{O}\end{matrix}>Cr\begin{matrix}en\\en\end{matrix}\right]Br_4 + 4\,H_2O.$$

---

[1] Auf die Möglichkeit der koordinativen Bindung der Hydroxylgruppen von Hydroxokörpern an Metallatome ist von mir zum ersten Male im Jahre 1901, *Z. anorg. Chem.* **29**, 130, hingewiesen worden; es wurde damals für die Rhodososalze von JÖRGENSEN die Konstitutionsformel:

$$\left[(H_3N)_4Cr<\begin{matrix}O\\ \underset{H}{O}\end{matrix}>Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]X_5 \text{ diskutiert.}$$

[2] Statt des Dibisaquobromids $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$ kann man auch das Bromobisaquobromid $[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$ nehmen.

Führt man diesen Prozefs in relativ verdünnter Lösung durch, so unterbleibt die Abscheidung des Hydroxobromids und es krystallisiert nach einiger Zeit reines Diolbromid aus, frei von Hydroxosalz.

Das reine Dioldichrombromid, welches mit $2^1/_2$ Molekülen Wasser krystallisiert, besteht aus glänzenden, blauvioletten Kryställchen, die sich in Wasser mit schön leuchtend rotvioletter Farbe lösen. Gegen Lackmus reagiert die wässerige Lösung neutral. Versetzt man dieselbe mit Mineralsäuren, so bleibt die Lösungsfarbe zunächst unverändert erhalten; erst allmählich tritt Farbenänderung unter Spaltung des komplexen Moleküls ein. Hierdurch unterscheidet sich das Diolbromid scharf von den echten Hydroxokörpern der Chromreihe, die mit Mineralsäuren sofort unter Farbenumschlag Säuremoleküle addieren, indem die entsprechenden Aquosalze entstehen, z. B.:

$$\underset{\text{graugrün}}{[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]^{\cdot}} + 2H^{\cdot} \longrightarrow \underset{\text{violettrot}}{[CrPy_2(OH_2)_4]^{\cdot\cdot\cdot}}$$

$$\underset{\text{bordeauxrot}}{[Cr(NH_3)_4(OH_2)OH]^{\cdot\cdot}} + H^{\cdot} \longrightarrow \underset{\text{orange}}{[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]^{\cdot\cdot\cdot}}$$

$$\underset{\text{fleischfarben}}{[Cr\,en_2(OH_2)OH]^{\cdot\cdot}} + H^{\cdot} + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{braunorange}}{[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]^{\cdot\cdot\cdot}} \text{ (Transreihe)}$$

$$\underset{\text{bordeauxrot}}{[Cr\,en_2(O_2H_4)OH]^{\cdot\cdot}} + H^{\cdot} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{rotorange}}{[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]^{\cdot\cdot\cdot}} \text{ (Cisreihe)}$$

Es sei hier noch auf folgenden interessanten Unterschied im Verhalten des Dioldichrombromids $[Cr_2(OH)_2en_4]Br_4$ und des wasserreicheren Hydroxobisaquobromids $[Cr\,en_2(O_2H_4)OH]Br_2$ hingewiesen. Werden die beiden Salze in wässeriger Lösung mit überschüssigem Silbernitrat und dann tropfenweise mit verdünntem Alkali versetzt, so tritt beim Diolbromid schon durch den ersten Tropfen Kali Abscheidung von Silberoxyd ein, während sich beim Hydroxobromid, wie bei allen Aquosalzen des Chroms und Kobalts, erst nach Zusatz einer gröfseren Quantität Kali Silberoxyd bildet. Der Grund des verschiedenen Verhaltens der beiden hydroxylhaltigen Bromide ist der, dafs das Hydroxobisaquobromid als Aquosalz, wegen seiner Neigung zur Abspaltung von Wasserstoffionen, die ersten zugefügten Hydroxylionen wegfängt:

$$\left[{}^{en}_{en}Cr^{O_2H_4}_{OH}\right]^{\cdot\cdot} + (OH)' \longrightarrow \left[{}^{en}_{en}Cr^{OH}_{OH}\right]^{\cdot} + 2H_2O,$$

während das Diolsalz, entsprechend seiner Konstitutionsformel $\left[{}^{en}_{en}Cr<\overset{H}{\underset{H}{\overset{O}{\underset{O}{}}}}>Cr^{en}_{en}\right]Br_4$, keine H-Ionen abgibt, so dafs im letzteren Falle die Hydroxylionen direkt mit den vorhandenen Silberionen reagieren können.[1]

Beim Behandeln des festen Diolbromids mit konzentrierten Mineralsäuren erfolgt allmählich Spaltung des komplexen Moleküls; hierbei entstehen, wie schon in der früheren Abhandlung[2] mitgeteilt worden ist, entsprechend der Cisnatur des Diolbromids, die Cisformen der Acidodiäthylendiaminchromsalze. So bildet sich mit Salzsäure das Cisdichlorochlorid: $\left[{}^{en}_{en}Cr^{Cl}_{Cl}\right]Cl, H_2O$ und mit Bromwasserstoffsäure das Bromobisaquobromid $\left[{}^{en}_{en}Cr^{O_2H_4}_{Br}\right]Br_2$; Transsalze wurden bei diesen Reaktionen nie beobachtet, so dafs also die Spaltungen sterisch eindeutig verlaufen.

Von sonstigen Salzen der Diolreihe ist nur noch das Jodid näher untersucht worden, es kommt ihm die Formel $[Cr_2(OH)_2en_4]J_4$, $2^1/_2H_2O$ zu. Zu seiner Darstellung geht man am besten vom Bromid der Reihe aus und setzt dasselbe mit Jodkalium um. In seinen Eigenschaften entspricht das Jodid ganz dem oben ausführlich besprochenen Bromid.

b) Hexoltetrachromsalze.

Bei der bisher angewandten Formulierung der Dioldichromsalze ist, gemäfs dem Verlauf der Synthese, eine möglichst symmetrische Verteilung von Haupt- und Nebenvalenzen im Molekül angenommen worden:

$$\left[en_2\,Cr<\overset{H}{\underset{H}{\overset{O}{\underset{O}{}}}}>Cr\,en_2\right]X_4 \qquad (I)$$

Es würde aber auch mit sämtlichen Eigenschaften unserer komplexen Verbindungen im Einklang stehen, wenn wir die Konstitutionsformel derselben folgendermafsen schreiben würden:

---

[1] Siehe WERNER, *Ber.* 40 (1907), 2110.

[2] *Z. anorg. Chem.* 56 (1907), 273; hier ist auch die Bedeutung dieser Reaktion für die Systematik der stereoisomeren Chromsalze erörtert worden.

$$\left[en_2 Cr \overset{H}{\underset{H}{<\!\!{}^{O}_{O}\!\!>}} Cr\, en_2 \right] X_4 \qquad (II)$$

nach der also das eine Chromatom koordinativ, das andere per Valenz mit den Hydroxylgruppen verknüpft ist.

Zwischen diesen beiden Ansichten kann bisher keine Entscheidung getroffen werden; es ist sogar sehr wahrscheinlich, daſs sich bei so symmetrisch gebauten Verbindungen wie den Diolsalzen die Energiebeträge der zwischen den Hydroxylgruppen und den Chromatomen vorhandenen Bindungen vollständig ausgleichen, so daſs die Unterschiede zwischen Haupt- und Nebenvalenzen ganz wegfallen.

Die Formel II für die Dioldichromsalze ergibt nun die Möglichkeit, die Existenz zweier Reihen mehrkerniger Chromiake vorauszusehen, die den ersteren in ihrer Konstitution und ihren Eigenschaften sehr nahe stehen. Nach dieser Formel erscheinen nämlich die Diolverbindungen als Luteosalze $[en_2Cr\,en]X_3$, in denen ein koordinativ gebundenes Molekül Äthylendiamin $\begin{matrix} H_2N-CH_2 \\ \vert \\ H_2N-CH_2 \end{matrix}$, durch ein Molekül des Dihydroxokörpers $\overset{HO}{\underset{HO}{}}\!\!>Cr\,en_2)X$ ersetzt ist. Denken wir uns nun noch das zweite und dritte Molekül Äthylendiamin in den Luteosalzen durch je ein Molekül des Dihydroxokörpers substituiert, so erhalten wir folgende Übergangsreihe:

$$\left[en_3 Cr \right] X_3 \qquad \left[en_2 Cr \overset{H}{\underset{H}{<\!\!{}^{O}_{O}\!\!>}} Cr\, en_2 \right] X_4$$

$$\left[en Cr \left(\overset{H}{\underset{H}{<\!\!{}^{O}_{O}\!\!>}} Cr\, en_2 \right)_2 \right] X_5 \qquad \left[Cr \left(\overset{H}{\underset{H}{<\!\!{}^{O}_{O}\!\!>}} Cr\, en_2 \right)_3 \right] X_6.$$

Ein Repräsentant der zweiten Klasse komplexer Verbindungen konnte bisher nicht aufgefunden werden; dagegen lieſs sich eine Verbindungsreihe der empirischen Zusammensetzung $Cr_2O_3H_3en_3X_3$ darstellen, die höchstwahrscheinlich dem letzten Typus von Ol-Salzen entspricht. Über sie möge im folgenden berichtet werden.

Die neuen Salze von schön roter Farbe entstehen neben den Luteosalzen $[Cr\,en_3]X_3$ bei der Einwirkung von Äthylendiaminmonohydrat

auf Chromsalze resp. Chromsalzhydrate. Zweckmäſsig geht man von partiell entwässertem Chromalaun aus; es bildet sich dann das Sulfat der komplexen Reihe, welches sich durch seine Unlöslichkeit in Wasser auszeichnet und sich daher leicht von den beigemengten Salzen trennen läſst.[1] Dieses Sulfat geht beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure in das entsprechende Chlorid über, aus dem dann durch doppelten Umsatz das Bromid, Jodid, Rhodanid, Dithionat, Nitrat und Chromat der Reihe dargestellt werden können.

Mit Ausnahme des braunstichig roten Chromats sind all diese Salze schön rot gefärbt; in Wasser lösen sie sich mehr oder weniger leicht mit roter Farbe. Die Zusammensetzung der bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salze entspricht der empirischen Formel $Cr_2O_3H_3en_3X_3$, welche unter Berücksichtigung des Umstandes, daſs sämtliche negativen Reste Ionencharakter haben, folgendermaſsen geschrieben werden muſs: $[Cr_2O_3H_3en_3]X_3$, oder allgemeiner: $[Cr_{2n}O_{3n}H_{3n}en_{3n}]X_{3n}$.

Versucht man nun das komplexe Radikal $Cr_2O_3H_3en_3$ unter der Voraussetzung konstitutionell aufzulösen, daſs nur 2 Chromatome im Molekül vorhanden sind, so stöſst man auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Jedenfalls enthalten die roten Verbindungen keine freien Hydroxylgruppen, denn sie lassen sich mit Säuren umfällen, ohne daſs Addition von Säuremolekülen eintritt. Ferner haben die neuen Salze nicht den Charakter von Aquoverbindungen; sie reagieren im Gegensatz zu sämtlichen bekannten Aquosalzen des Chroms und Kobalts nicht sauer, vielmehr ganz schwach alkalisch, auſserdem wird nach dem Zusatz von Silbernitrat schon durch den ersten Tropfen einer Natriumhydroxydlösung Silberoxyd abgeschieden, während bekanntlich die Aquosalze durch ihre Tendenz Wasserstoffionen abzuspalten, die ersten zugesetzten Hydroxylionen wegfangen

[1] Im Jahre 1901 sind schon ganz kurz einige Salze der Reihe von mir beschrieben worden, *Z. anorg. Chem.* **29**, 131; das Chlorid der Reihe wurde in minimaler Ausbeute bei der Darstellung des Luteochlorids $[Cr\,en_3]Cl_3$ aus Chromchlorid und Äthylendiaminmonohydrat erhalten. Durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure wurde es in das Bromid, durch Einwirkung von Rhodankalium in das Rhodanid der Reihe übergeführt; die letzteren beiden Salze wurden über H_2SO_4 getrocknet und dann analysiert. Die Analysenresultate stimmten auf die Formel: $Cr_2O_3H_3\,en_3X_3$, H_2O. Eine nähere Untersuchung dieser Salze lieſs sich damals aus Mangel an Material nicht durchführen. Gemäſs den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung ist die Zusammensetzung der bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salze ganz allgemein $Cr_2O_3H_3\,en_3X_3$. Die damals mit allem Vorbehalt aufgestellten Konstit[illegible]formeln sind nicht zutreffend.

und so unwirksam zur Reaktion auf Silbernitrat machen. Durch diese Tatsachen sind die a priori möglichen Konstitutionsformeln

$$\left[\begin{matrix} en_2Cr—O—Cr\begin{matrix}en\\OH_2\end{matrix} \\ \;\;\;| \\ \;\;\;OH \end{matrix}\right]X_3 \text{ und } \left[\begin{matrix} en_2Cr—O—Cr—en \\ \;\;\;\;\;|\qquad\qquad| \\ \;\;\;OH_2\qquad OH \end{matrix}\right]X_3$$

völlig ausgeschlossen; ebenso stehen die Formeln

$$\left[en_2Cr\lt\begin{matrix}O\\O\\H\end{matrix}\gt Cr\begin{matrix}en\\OH_2\end{matrix}\right]X_3 \text{ und } \left[en_2Cr\lt\begin{matrix}H\\O\\O\\H\end{matrix}\gt Cr\begin{matrix}en\\OH\end{matrix}\right]X_3$$

nicht im Einklang mit den gefundenen Reaktionen, wozu dann noch kommt, dafs bei diesen und analogen Formulierungen jedesmal ein Chromatom noch eine freie Koordinationsstelle besitzt.

All diese Schwierigkeiten werden nun sofort gehoben, wenn man die Molekulargröfse des komplexen Moleküls verdoppelt, die roten Salze also folgendermafsen schreibt: $[Cr_4O_6H_6en_6]X_6$. Dann läfst sich für die komplexen Salze die Konstitutionsformel

$$\left[Cr\left(\lt\begin{matrix}H\\O\\O\\H\end{matrix}\gt Cr\,en_2\right)_3\right]X_6$$

entwickeln, nach der wir Hexaquochromsalze (Chromsalzhydrate) $[Cr(OH_2)_6]X_3$ vor uns haben, in denen je zwei OH_2-Moleküle durch den Substituenten $\gt Cr\,en_2)X$ ringförmig miteinander verknüpft sind.

Diese Formel erklärt vor allem die Indifferenz der vorhandenen Hydroxylgruppen, wie auch das Fehlen des „Aquosalz“-Charakters der Verbindungen; ferner ist zu betonen, dafs nach dieser Formel sämtliche Chromatome des Moleküls koordinativ gesättigt sind. Falls nun aber die Formulierung der roten Salze als „Hexoltetrachromsalze“[1] ein zutreffendes Konstitutionsbild für dieselben sein soll, so müssen wir erwarten, dafs bei der Spaltung der Salze mit konzentrierter Salzsäure Dichlorodiäthylendiaminchromchlorid entsteht und zwar, entsprechend dem Verhalten der Dioldichromsalze, die Cisform desselben. Das ist nun in der Tat der Fall. Beim Erwärmen der roten Salze mit konzentrierter Salzsäure, oder aber auch bei längerem Stehenlassen derselben mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur,

[1] Nach dem Nomenklaturvorschlag von WERNER für derartige Salze.

bildet sich das violette Cisdichlorochlorid $\left[\begin{matrix} en & Cr & Cl \\ en & & Cl \end{matrix}\right]Cl, H_2O$. Nur konnte bisher nicht diejenige Quantität von dem Spaltungsprodukt erhalten werden, welche theoretisch zu erwarten ist. Die maximale Ausbeute an Dichlorosalz beträgt nur etwa 50 % der berechneten Menge. Für die definitive Sicherstellung der Formel der roten Salze ist also vor allem noch eine genaue Untersuchung der Aufspaltung des komplexen Moleküls erforderlich.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, dafs die roten komplexen Salze nach ihrer Zusammensetzung, ihren Eigenschaften (Farbe, Fällungsreaktionen usw.), wie auch nach dem Verlauf des Abbaues sehr nahe mit den Jörgensenschen Rhodososalzen verwandt sind. Aus diesem Grunde sind dieselben auch in der ersten vorläufigen Mitteilung[1] als Äthylendiaminrhodososalze bezeichnet worden. Jörgensen schreibt seinen Rhodososalzen die Formel $[Cr_2O_4H_5(NH_3)_6]X_3$ zu, nach der sie sich also von den so analogen komplexen Salzen $[Cr_2O_3H_3en_3]X_3$ durch den Mehrgehalt eines H_2O-Moleküls unterscheiden. Es ist wohl nicht ausgeschlossen, dafs eine nähere Untersuchung der Jörgensenschen Rhodososalze die Nichtzugehörigkeit der Elemente eines H_2O-Moleküls zum komplexen Radikal ergeben wird; es wäre dann für die Rhodososalze die Konstitutionsformel

$$\left[Cr\left(\begin{matrix} H \\ <\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>Cr(NH_3)_4 \\ H \end{matrix}\right)_3\right]X_6$$

in Betracht zu ziehen. Die Jörgensenschen Formeln:

$$\begin{matrix} X(H_3N)_4Cr & -O- & Cr(NH_3)_2(OH_2)_2X \\ | & & | \\ X & & OH \end{matrix} \quad u. \quad \begin{matrix} X(H_3N)_4Cr & -O- & Cr(NH_3)_2(OH_2)_2X \\ | & & | \\ OH & & X \end{matrix}$$

kommen jedenfalls nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse für die Rhodososalze nicht mehr in Betracht. Vor allem können die Rhodososalze wegen ihrer neutralen Reaktion keine Aquosalze sein, dann besitzen sie auch sicherlich keine freien Hydroxylgruppen (sie addieren keine Säuremoleküle), und ferner verhalten sich ihre sämtlichen negativen Reste als Ionen, so dafs keiner derselben in direkter Bindung mit dem Chromatom stehen kann.

Nach dieser und den früheren Arbeiten über Chromiake sind nunmehr mit Sicherheit zwei Klassen von basischen Chromsalzen bekannt, einerseits die Hydroxosalze, andererseits die Ol-Salze. Diese beiden Salzreihen unterscheiden sich dadurch scharf voneinander,

[1] *Z. anorg. Chem.* 29 (1901), 130.

dafs die ersteren beim Behandeln mit Säuren sofort **Säuremoleküle** addieren unter Bildung von Aquosalzen, während die letzteren primär nicht mit Säuren reagieren. Die Zahl der bisher gut untersuchten basischen Chromsalzreihen beträgt 14; von diesen gehören 10 Reihen zu den Hydroxosalzen und 4 Reihen zu den Ol-Verbindungen:

Hydroxosalze:	Ol-Salze:
$[CrPy_2(OH_2)_3(OH)]X_2$ [1]	$[Cr_2(OH)_2en_4]X_4$ [6]
$[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]X$ [1]	$[Cr_4(OH)_6en_6]X_6$ [6]
$[CrPy_2(OH_2)(OH)_3]$ [1]	$[Cr_4(OH)_6(NH_3)_{12}]X_6$ [6]
$[CrPy_2(OH_2)(OH)Cl_2]$ [2]	$[Cr_2(OH)(NH_3)_{10}]X_5$ [7]
$[Cr(NH_3)_3(OH_2)_2OH]X_2$ [3]	
$[Cr(NH_3)_2(OH_2)_2(OH)_2]X$ [3]	
$[Cr(NH_3)_4(OH_2)(OH)]X_2$ [4]	
$[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]X_2$ (Transreihe) [5]	
$[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]X_2$, $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]X_2$ } (Cisreihe) [5]	

Es ist wohl sicher, dafs auch unter den bisher nur wenig erforschten aminfreien, basischen Chromsalzen Repräsentanten beider Klassen von basischen Salzen vorhanden sind.

Experimenteller Teil. [8]

a) Tetraäthylendiamin-dioldichromsalze.

$$\left[en_2Cr<\begin{matrix}H\\O\\O\\H\end{matrix}>Cr\,en_2\right]X_4$$

1. Bromid, $[Cr_2(OH)_2en_4]Br_4, 2^1/_2H_2O$. (St.)

Darstellung aus Bromobisaquobromid $[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$.

Man gibt zu 1 g Bromobisaquobromid [9] 7 g Wasser und 1 ccm Pyridin; das Salz löst sich allmählich mit tiefroter Farbe auf. Nach

---

[1] *Ber.* **40** (1907), 4026; **39** (1906), 1864.

[2] *Ber.* **39** (1906), 1879. [3] Werner und Dubsky, *Ber.* **40** (1907), 4085.

[4] *Ber.* **40** (1907), 3126.

[5] Siehe dieses Heft der *Z. anorg. Chem.* **58**, 228: Zur Stereochemie des Chroms V. [6] Siehe diese Abhandlung.

[7] Rhodosalze und Erythrosalze von Jörgensen; siehe Werner: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, S. 188.

[8] Der Anteil der beiden Mitarbeiter an den experimentellen Daten ist aus einem bei den einzelnen Verbindungen angebrachten Vermerk ersichtlich.

[9] Man kann ebensogut das Cis-dibisaquobromid $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$ nehmen.

einigen Tagen ist die Lösungsfarbe nach violett umgeschlagen und es haben sich schön glänzende, blauviolette, fast schwarze Krystalle abgeschieden. In diesen Krystallen liegt das gesuchte Dioldichrombromid vor; die Ausbeute beträgt etwa 0.1 g. — Nimmt man auf 1 g Bromobisaquobromid und 1 ccm Pyridin nur 1.5 ccm Wasser, so erhält man, wie schon früher mitgeteilt worden ist, binnen kurzem (in etwa $1^1/_2$ Stunden) eine erhebliche Abscheidung von rotem Cis-hydroxobisaquobromid $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Br_2$, dem nur wenig von dem blauvioletten Dioldichrombromid beigemengt ist; läſst man nun das Ganze noch einige Stunden stehen, so reichert sich der Niederschlag stark an blauviolettem Dioldichrombromid an.

Darstellung aus Cishydroxobisaquobromid.

Am zweckmäſsigsten geht man zur Darstellung des Dioldichrombromids von dem Cis-hydroxobisaquobromid $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Br_2$ aus. Man erwärmt das Hydroxobromid solange auf 100—120°, bis keine weitere Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Die Masse ist dann blauviolett geworden; dem Gewichtsverlust nach zu schlieſsen, hat eine Abgabe von 2 Molekülen Wasser stattgefunden. In Übereinstimmung hiermit besitzt der blauviolette Rückstand einen Bromgehalt, der auf die Formel $Cr\,en_2(OH)Br_2$ stimmt. Jedoch liegt in dem Erhitzungsprodukt kein reiner Körper vor. Der Hauptsache nach besteht er aus dem gesuchten Dioldichrombromid $[Cr_2en_4(OH)_2]Br_4$, dem aber etwas Luteobromid $[Cr\,en_3]Br_3$ und auſserdem noch ein rotes Salz unbekannter Natur beigemengt sind. Zur Isolierung des Dioldichrombromids wird das blauviolette Pulver mit wenig Wasser verrieben; man erhält so einen blauvioletten Rückstand und gleichzeitig eine rote Lösung, aus der durch Zusatz von konzentrierter Bromwasserstoffsäure etwas gelbes Luteobromid $[Cr\,en_3]Br_3$ ausgefällt werden kann. Der Rückstand wird mit soviel lauwarmem (nicht kochendem!) Wasser angerührt, daſs eine möglichst gesättigte Lösung entsteht und letztere sofort auf festes Bromkalium filtriert. Das Dioldichrombromid fällt dann in reichlicher Menge als glänzender, krystallinischer, blauvioletter Niederschlag aus, der mit etwas Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet wird.

Eigenschaften des Bromids.

Das Dioldichrombromid bildet, aus seiner wässerigen Lösung mit Bromkalium ausgefällt, ein krystallinisches, glänzendes, blauviolettes Pulver, welches sich in Wasser mit schön leuchtend

violetter Farbe löst. Gegen Lackmus reagiert die wässerige Lösung neutral. Eine frisch bereitete, stark abgekühlte, salpetersaure, wässerige Lösung des Bromids gibt mit Silbernitrat sofort eine quantitative Fällung von Bromsilber; die vom Bromsilber abfiltrierte Flüssigkeit hat genau dieselbe Farbennuance wie die ursprüngliche Lösung; hiernach verhalten sich also sämtliche Bromatome des Bromids in wässeriger Lösung als Ionen. Fügt man zu der mit überschüssigem Silbernitrat versetzten wässerigen Lösung des Bromids tropfenweise eine verdünnte Kaliumhydroxydlösung hinzu, so wird schon durch den ersten Tropfen KOH Silberoxyd abgeschieden, ein Zeichen, daſs in dem Dioldichrombromid kein „Aquosalz“ vorliegt.[1]

Eine gesättigte wässerige Lösung des Bromids gibt folgende Reaktionen: Auf Zusatz von konzentrierter Bromwasserstoffsäure setzt sich allmählich unverändertes, blauviolettes Bromid ab (siehe die Analysen weiter unten), allerdings in schlechter Ausbeute; läſst man das Ganze einige Stunden stehen, so ist der Niederschlag wieder verschwunden, indem Spaltung des komplexen Bromids durch die überschüssige Bromwasserstoffsäure stattgefunden hat. — Mit konzentrierter Salzsäure entsteht keine Fällung, auch tritt primär keine Farbenänderung ein; nach einiger Zeit wird die Lösungsfarbe rot. — Mit konzentrierter Salpetersäure erfolgt ebenfalls keine Fällung und primär auch keine Farbenänderung; nach einigen Minuten aber ist die Lösung orangefarben geworden (Bildung von Cis-dibisaquosalz). — Auf Zusatz von Jodkalium entsteht ein krystallinischer, blauvioletter Niederschlag, mit Rhodankalium eine blauviolette, anscheinend amorphe Fällung. — Gibt man Natriumdithionat zur ganz gesättigten Bromidlösung hinzu, so bildet sich allmählich eine krystallinische, violettstichig rote Fällung, deren Farbennuance scharf von der des Bromids und Jodids der Diolreihe verschieden ist. Daſs aber in dem violettstichig roten Dithionat trotzdem ein Salz der Diolreihe vorliegt, folgt daraus, daſs die violettrote, wässerige Lösung des Dithionats mit Jodkalium das blauviolette Dioldichromjodid gibt. Beim Verreiben des Dithionats mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entsteht ganz analog sofort das blauviolette Dioldichrombromid. — Auſserdem werden noch Fällungen mit Kaliumchromrhodanid (graustichig violetter Nieder-

---

[1] Siehe Werner, *Ber.* 40 (1907), 2110; das Ausgangsmaterial, das Hydroxobisaquobromid [Cr $en_2(O_2H_4)(OH)]Br_2$, gibt bei gleicher Versuchsanordnung erst nach dem Zusatz einer gröſseren Zahl von Tropfen der KOH-Lösung einen Niederschlag von Ag_2O, verhält sich also normalerweise wie ein „Aquosalz“.

schlag), Ferrocyankalium (grauvioletter Niederschlag) und Ferricyankalium (schmutziggrüner Niederschlag) erhalten.

Abbau des Bromids.

Erwärmt man das Dioldichrombromid auf dem Wasserbad mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht bald eine rotviolette Lösung, aus der sich beim Erkalten in sehr guter Ausbeute schön glänzende, violette Krystalle des Cisdichlorochlorids $[Cr\,en_2Cl_2]Cl, H_2O$ absetzen. Behandelt man das komplexe Bromid ganz analog mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so erhält man eine reichliche Abscheidung der bordeauxroten Krystalle des Cis-bromobisaquobromids $[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$. Das Auftreten von grünen Krystallen, also Verbindungen der Transdiacidoreihen, wurde nie beobachtet.

Ganz dieselben Abbauprodukte erhält man, wenn man das komplexe Bromid bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden lang mit konzentrierter Salzsäure, resp. Bromwasserstoffsäure stehen läfst.

Analyse des Bromids $[Cr_2(OH)_2en_4]Br_4, 2^1/_2 H_2O$ und seiner Abbauprodukte.

a) Bromid, dargestellt aus Bromobisaquobromid und Pyridin.

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.1817 g Substanz zeigten bei 100—110° einen Gewichtsverlust von 0.0106 g H_2O.

Ber.: $2^1/_2 H_2O$ 6.05
Gef.: $2^1/_2 H_2O$ 5.84

Analyse des bei 110° getrockneten, wasserfreien Bromids $[Cr_2(OH)_2en_4]Br_4$.

0.0916 g Substanz gaben 0.0200 g Cr_2O_3.
0.0798 g Substanz gaben 0.0865 g AgBr.
0.1067 g Substanz gaben 15.8 ccm N (23°, 723 mm).

Ber.:	Cr 14.93	Br 45.83	N 16.04
Gef.:	Cr 14.95	Br 46.13	N 16.25

b) Bromid, dargestellt durch Erhitzen von Hydroxobisaquobromid; umgefällt mit KBr.

Analyse des lufttrockenen Salzes $[Cr_2(OH)_2 en_4]Br_4, 2^1/_2 H_2O$.

0.2302 g Subst. gaben bei 110° einen Gewichtsverl. v. 0.0133 g H_2O.
0.3784 g Subst. gaben bei 110° einen Gewichtsverl. v. 0.0218 g H_2O.

0.0909 g Substanz gaben 0.0188 g Cr_2O_3.
0.0910 g Substanz gaben 0.0900 g AgBr.
0.1027 g Substanz gaben 13.8 ccm N (730 mm, 19°).

Ber.:	Cr	14.02	Br	43.06	N	15.07	$2^1/_2H_2O$	6.05	
Gef.:	Cr	14.16	Br	42.09	N	15.09	$2^1/_2H_2O$	5.78	5.76

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz $[Cr_2(OH)_2 \cdot en_4]Br_4$.

0.1015 g Substanz gaben 0.0224 g Cr_2O_3.
0.1163 g Substanz gaben 0.1234 g AgBr.
0.1138 g Substanz gaben 0.1207 g AgBr.
0.2432 g Substanz nahmen an der Luft wieder 0.0148 g H_2O auf.
0.1206 g Substanz gaben 17.3 ccm N (723 mm, 23°).
0.1213 g Substanz gaben 17.5 ccm N (723 mm, 22°).

Ber.:	Cr	14.93	Br	45.83	
Gef.:	Cr	15.11	Br	45.15	45.14

Ber.:	N	16.04		$2^1/_2H_2O$ (Aufnahme)	6.44
Gef.:	N	15.74	15.88	$2^1/_2H_2O$	6.08

c) Bromid, dargestellt durch Erhitzen von Hydroxobisaquobromid; umgefällt mit HBr (gewaschen mit Alkohol).

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.1889 g Subst. gaben bei 110° einen Gewichtsverl. v. 0.0112 g H_2O

Ber.:	$2^1/_2H_2O$	6.05
Gef.:	$2^1/_2H_2O$	5.93

Analyse des bei 110° getrockneten Bromids $[Cr_2(OH)_2 \cdot en_4]Br_4$.

0.1454 g Substanz gaben 0.1560 g AgBr.
0.1196 g Substanz gaben 0.0260 g Cr_2O_3.
0.1583 g Substanz gaben 0.1713 g AgBr.

Ber.:	Cr	14.93	Br	45.83	
Gef.:	Cr	14.88	Br	45.66	46.05

d) Analyse des Abbauproduktes $[Cr\,en_2Cl_2]Cl, H_2O$.

0.1666 g lufttrockene Substanz gaben 0.0424 g Cr_2O_3.
0.1166 g lufttrockene Substanz gaben 0.1687 g AgCl.

Ber.:	Cr	17.56	Cl	35.91
Gef.:	Cr	17.43	Cl	35.77

e) Analyse des Abbauproduktes [Cr $en_2(O_2H_4)Br]Br_2$.

0.1435 g lufttrockene Substanz gaben 0.0242 g Cr_2O_3.
0.1073 g lufttrockene Substanz gaben 0.1348 g AgBr.

Ber.:	Cr	11.63	Br	53.56
Gef.:	Cr	11.55	Br	53.46

f) Analyse des primären Erhitzungsproduktes des Hydroxobisaquobromids.

0.2403 g Hydroxobisaquobromid verloren bei 110° 0.0213 g H_2O.
0.7523 g Hydroxobisaquobromid verloren bei 110° 0.0675 g H_2O.
0.1519 g des blauvioletten Erhitzungsprod. gaben 0.1640 g AgBr.

H_2O-Abnahme.	Ber.:	für 2 Mol. H_2O : 9.35 %;
	Gef.:	8.86 8.97 %.
Bromgehalt.	Ber.:	für Cr $en_2(OH)Br_2$: 45.83 %;
	Gef.:	45.94.

2. Jodid, $[Cr_2(OH)_2 en_4]J_4, 2^1/_2 H_2O$. (St.)

Zur Darstellung des Jodids verfährt man am besten so, dafs man zu einer lauwarmen, gesättigten Lösung des Bromids der Reihe eine konzentrierte, wässerige Lösung von Jodkalium gibt. Das Jodid scheidet sich dann in reichlicher Menge in Form kleiner, blauvioletter, glänzender Nädelchen ab; es wird mit etwas Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. — Das Jodid löst sich in Wasser ziemlich gut, mit leuchtendrotvioletter Farbe und neutraler Reaktion. Auf Zusatz von Mineralsäuren bleibt die Farbe der wässerigen Lösung zunächst erhalten; allmählich findet dann eine Verschiebung der Farbe nach rot hin statt (z. B. mit HBr), indem Spaltung des komplexen Moleküls eintritt. Gibt man zur konzentrierten, wässerigen Lösung des Jodids festes Bromkalium oder Jodkalium hinzu, so entstehen reichliche blauviolette, krystallinische Niederschläge.

Verreibt man das Jodid mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so erfolgt primär keine merkbare Änderung; ganz allmählich aber bildet sich eine gelbrote Lösung, aus der sich im Verlaufe von etwa 2 Stunden Krystalle des Bromobisaquobromids [Cr $en_2(O_2H_4)Br]Br_2$ absetzen. Auch beim Behandeln des Jodids mit konzentrierter Salzsäure tritt allmählich Spaltung des komplexen Radikals ein.

Analyse:

a) des lufttrockenen Salzes, $[Cr_2(OH)_2 en_4]J_4 . 2^1/_2 H_2O$.

0.1232 g Subst. gaben bei 110° einen Gewichtsverl. v. 0.0058 g H_2O.
0.1134 g Substanz gaben 0.0188 g Cr_2O_3.
0.1006 g Substanz gaben 0.0999 g AgJ.

Ber.:	Cr	11.19	J	54.55	$2^1/_2 H_2O$	4.83
Gef.:	Cr	11.35	J	53.67	$2^1/_2 H_2O$	4.71

b) des bei 110° getrockneten, wasserfreien Jodids, $[Cr_2(OH)_2 en_4]J_4$.

0.1164 g Substanz gaben 0.0195 g Cr_2O_3.
0.1013 g Substanz gaben 0.0170 g Cr_2O_3.
0.1086 g Substanz gaben 0.1150 g AgJ.
0.1145 g Substanz gaben 0.1210 g AgJ.
0.1175 g Substanz gaben 13.6 ccm N (23°, 725 mm).
0.1280 g Substanz gaben 15.0 ccm N (22°, 718 mm).

Ber.:	Cr	11.76		J	57.32		N	12.64	
Gef.:	Cr	11.47	11.49	J	57.24	57.12	N	12.73	12.81

b) Hexaäthylendiamin-hexoltetrachromsalze.

$$\left[Cr\left(\cdot\!\!<\overset{H}{\underset{H}{\overset{O}{\underset{O}{}}}}\!\!>Cr\,en_2\right)_3\right]X_6.$$

1. Darstellung des Ausgangsmateriales (rohes Sulfat). (V.)

Man stellt zunächst durch Einwirkung von Äthylendiaminmonohydrat auf partiell entwässerten Chromalaun das schwer lösliche rohe Sulfat der Hexoltetrachromreihe dar. Durch Behandeln mit Salzsäure führt man das Sulfat dann in das Chlorid der komplexen Reihe über, welch letzteres Salz wiederum durch doppelte Umsatzreaktionen in die übrigen Salze der Reihe verwandelt werden kann.

Zur Entwässerung wird der Chromalaun zunächst fein pulverisiert und dann in kleinen Portionen unter häufigem Umschaufeln im Trockenschrank allmählich auf eine Temperatur von 100° erwärmt. Man erhält so ein Pulver von bläulichgrauer Farbe,[1] welches

[1] Falls man die Temperatur zu schnell steigert oder nicht häufig genug umschaufelt, erhält man unter Aufblähung eine grüne Masse, die zur Darstellung der Hexoltetrachromsalze nicht verwandt werden kann. Nicht entwässerter Chromalaun wird unter den angegebenen Bedingungen von Äthylendiamin kaum angegriffen.

in Portionen von 8 g mit je 6 g Äthylendiaminmonohydrat versetzt wird. Es bildet sich hierbei unter starker Wärmeentwickelung ein dunkelviolett gefärbter Brei, der solange in einem mit Steigrohr versehenen Erlenmeyerkölbchen auf dem Wasserbade erwärmt wird, bis eine feste, gelbrot bis dunkelrot gefärbte Masse entstanden ist. Diese Masse besteht in der Hauptsache aus einem Gemenge von Kaliumsulfat, Triäthylendiaminchromsulfat und dem Sulfat der Hexoltetrachromreihe. Beim Behandeln des Gemisches mit wenig Wasser gehen die ersteren beiden Salze in Lösung und auf dem Filter bleibt das schwerlösliche Hexoltetrachromsulfat als rotes Pulver zurück. Aus dem Filtrat kann man durch Zusatz von konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelbes Triäthylendiaminchrombromid abscheiden. Die Ausbeute an dem roten Sulfat beträgt etwa 1.7 g.

Dafs in dem roten Pulver wirklich rohes Hexoltetrachromsulfat vorliegt, geht aus den folgenden Analysen des bei 100° getrockneten Salzes hervor, die annähernd auf die Formel $[Cr_4O_6H_6\,en_6](SO_4)_3$ stimmen:

Analyse:

0.2800 g Substanz gaben 0.0890 g Cr_2O_3.
0.1940 g Substanz gaben 0.0622 g Cr_2O_3.
0.2870 g Substanz gaben 0.1996 g $BaSO_4$.
0.2438 g Substanz gaben 0.1670 g $BaSO_4$.

Ber.:	Cr	21.74		SO_4	30.05	
Gef.:	Cr	21.76	21.95	SO_4	28.61	28.18

2. Chlorid, $[Cr_4(OH)_6\,en_6]Cl_6, 6\,H_2O$. (V.)

Zur Darstellung des Chlorids schlämmt man das rohe Sulfat in wenig Wasser auf und gibt nun tropfenweise konzentrierte Salzsäure hinzu. Das Sulfat geht dann vollständig klar in Lösung; durch weiteren Zusatz von etwas überschüssiger Salzsäure entsteht bald, namentlich beim Reiben, ein dicker, roter Krystallbrei, der abgesaugt, mit ganz wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Ein zu grofser Überschufs an Salzsäure ist zu vermeiden, da das Chlorid in konzentrierter Salzsäure gut löslich ist. Das so gewonnene Chlorid, dessen Ausbeute etwa 60 % vom angewandten Sulfat beträgt, ist schon ganz schwefelsäurefrei und gibt gute Analysenresultate. Um ein völlig analysenreines Produkt zu erhalten, kann man das Chlorid aus seiner wässerigen Lösung mit Salzsäure oder Chlorammonium umfällen; j

treten hierbei, speziell beim Umfällen mit Salzsäure, grofse Verluste ein.

Das Chlorid bildet kleine, rote Nädelchen, die in Wasser mit roter Farbe gut löslich sind; ebenso löst sich das Chlorid leicht in konzentrierter Salzsäure auf; dagegen ist es in Alkohol, Äther und Ligroin unlöslich. Wird die wässerige Lösung gekocht, so schlägt die ursprünglich rote Farbe bald nach violett um; dampft man dieselbe auf dem Wasserbade ein, so bleibt eine dunkle, zähe Masse zurück. Eine mit Salpetersäure stark angesäuerte, gut abgekühlte wässerige Lösung des Chlorids gibt bei Zusatz von Silbernitrat sofort eine quantitative Fällung von Chlorsilber, ein Zeichen, dafs die Chloratome des Chlorids sämtlich Ionencharakter haben. Dasselbe Verhalten wurde für das bei 110° entwässerte Salz konstatiert.

Eine 4%ige wässerige Lösung des Chlorids gibt folgende Reaktionen: Mit konzentrierter Salpetersäure: quantitative Fällung von roten, büschelförmig angeordneten Nadeln; mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure: sehr reichlichen Niederschlag von kleinen, dunkelroten Nädelchen; mit Jodkalium: sofort sehr reichlichen, dunkelroten Niederschlag; mit Rhodankalium: sofort quantitative Fällung von violettstichig roten, langen, flachen Nadeln; mit Ferrocyankalium: flockigen, hellroten Niederschlag; mit Ferricyankalium: hellbraunen, flockigen Niederschlag; mit Kaliumchromat: bräunlichen, flockigen Niederschlag; mit Kaliumbichromat: hellbraunen Niederschlag; mit Natriumdithionat: hellroten Niederschlag; mit Quecksilberchlorid: einen hellroten Niederschlag; mit Kobalticyankalium: anscheinend amorphen, hellroten Niederschlag; mit Chromicyankalium: sofort rötlichen Niederschlag. — Keine Fällungen werden erhalten mit: Natriumphosphat und Natriumpyrophosphat.

Analysen:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.3695 g Substanz gaben bei 110° einen Gewichtsverl. von 0.0415 g.
*0.1182 g Substanz gaben bei 110° einen Gewichtsverl. von 0.0136 g.

Ber.:	$6H_2O$	10.89	
Gef.:	$6H_2O$	11.23	11.51

Analyse des wasserfreien Salzes.

0.1428 g Substanz gaben 0.0486 g Cr_2O_3.
0.2129 g Substanz gaben 0.0736 g Cr_2O_3.

†0.1102 g Substanz gaben 0.1060 g AgCl.
†0.1482 g Substanz gaben 0.1428 g AgCl.
*0.1046 g Substanz gaben 0.1028 g AgCl.
0.1066 g Substanz gaben 19.0 ccm N (20°, 718 mm).
0.1168 g Substanz gaben 20.3 ccm N (20°, 723 mm).

Ber.:	Cr	23.59		Cl	24.11		N	19.02	
Gef.:	Cr	23.30	23.67	Cl	23.78	23.83 24.30	N	19.15	18.84

Die mit einem * versehenen Analysen beziehen sich auf ein mit NH_4Cl, die mit einem † versehenen Analysen auf ein mit HCl umgefälltes Chlorid.

Abbau des Chlorids.

Zum Abbau wurde das komplexe Chlorid mit konzentrierter Salzsäure versetzt und dann das Ganze einige Tage lang stehen gelassen. Es hatten sich dann schöne violette, kompakte Krystalle abgeschieden, die abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Gemäfs den Eigenschaften des Abbauproduktes und den Ergebnissen der Analyse liegt hier das Cisdichlorochlorid $[Cr\,en_2Cl_2]Cl, H_2O$ vor. Die Ausbeute betrug 0.15 g aus 0.3 g Hexoltetrachromchlorid, ein anderes Mal 0.16 g aus derselben Menge des komplexen Salzes.

Analyse des Abbauproduktes:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.1566 g Subst. gaben bei 110° einen Gewichtsverl. v. 0.0099 g H_2O.

Ber.:	$1 H_2O$	6.07
Gef.:	$1 H_2O$	6.32

Analyse des wasserfreien Salzes.

0.1000 g Substanz gaben 0.0276 g Cr_2O_3.
0.1367 g Substanz gaben 0.2122 g AgCl.
0.1473 g Substanz gaben 27.2 ccm N (20°, 714 mm).

Ber.:	Cr	18.70	Cl	38.23	N	20.10
Gef.:	Cr	18.90	Cl	38.38	N	19.73

Bei einem etwas modifizierten Abbauversuch wurde das komplexe Chlorid zunächst mit konzentrierter Salzsäure bei einer Temperatur von 70° zur Trockne verdampft; dann wurde der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, das ungelöst gebliebene abfiltriert und das Filtrat mit festem Jodkalium versetzt. Es fiel ein

krystallinischer, violetter Niederschlag aus, der gemäfs den Ergebnissen der Analyse das erwartete Cisdichlorojodid $[Cr\,en_2Cl_2]J$ darstellte. Die Ausbeute an dem Salze betrug aus 0.3 g komplexem Chlorid 0.156 g; ein anderes Mal wurden aus derselben Menge Ausgangsmaterial 0.177 g Abbauprodukt erhalten. Zur Analyse wurde ein Dichlorojodid verwandt, das einmal mit Jodkalium umgefällt worden war.

Analyse des Dichlorojodids (getrocknet bei 110°).

0.1045 g Substanz gaben 0.0217 g Cr_2O_3.

0.1435 g Substanz gaben 20.0 ccm N (22°, 724 mm).

0.1377 g Substanz gaben 0.1942 g AgCl + AgJ; dieses Halogensilbergemenge gab beim Erhitzen im Chlorstrom 0.1600 g AgCl.

Ber.:	Cr 14.08	N 15.13	Cl 19.18	J 34.31
Gef.:	Cr 14.22	N 14.94	Cl 19.10	J 34.48

Molekulargewichtsbestimmung des Hexoltetrachromchlorids.

0.1228 g Substanz ergaben, gelöst in 28.3 g H_2O, eine Gefrierpunktsdepression von 0.06°.

0.1295 g Substanz ergaben, gelöst in 28.0 g H_2O, eine Gefrierpunktsdepression von 0.06°.

Nach der ersten Bestimmung ist das Molekulargewicht des Chlorids 133, nach der zweiten Bestimmung 143. Für die Formel $[Cr_4(OH)_6\,en_6]Cl_6, 6\,H_2O$ berechnet sich das Molekulargewicht zu 991.4; es findet also weitgehende elektrolytische Dissoziation statt, indem der gefundene Wert etwa gleich $^1/_7$ des berechneten ist. Die von Christensen für das Jörgensensche Rhodosochromchlorid erhaltenen Molekulargewichtszahlen sind von derselben Gröfsenordnung. So findet Christensen für eine 0.530 %ige wässerige Lösung des Rhodosochromchlorids eine Gefrierpunktsdepression von 0.070°, wonach sich für das Molekulargewicht des Chlorids die Zahl 140 ergibt.

3. Bromid, $[Cr_4(OH)_6\,en_6]Br_6, 4\,H_2O$. (V.)

Zur Darstellung des Bromids versetzt man eine wässerige Lösung des Chlorids der Reihe mit Bromammonium; es fällt dann das Bromid in Form kleiner roter Nädelchen aus. Durch ein-

maliges Umfällen mit Bromammonium ist das Bromid völlig chlorfrei; die Ausbeute an demselben beträgt etwa 90 % vom angewandten Chlorid. Man wäscht es mit etwas Wasser und trocknet es auf Ton an der Luft.

Das Bromid bildet kleine, rote, prismatische Nädelchen, die in Wasser mit roter Farbe gut löslich sind; sie sind unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Beim Kochen der roten, wässerigen Lösung schlägt die Farbe nach violett um; beim Eindampfen derselben erhält man eine dunkle, klebrige Masse. Das Bromid läfst sich aus seiner wässerigen Lösung mit Bromwasserstoffsäure wieder ausfällen, jedoch nur mit geringer Ausbeute. Setzt man zur wässerigen Lösung des Bromids Ammoniak hinzu, so wird die Lösungsfarbe nicht verändert; durch Zusatz von Kaliumhydroxyd tritt allmählich Zersetzung ein.

Die wässerige Lösung des Bromids zeigt gegen Lackmus keine saure Reaktion; hingegen reagiert sie ganz schwach alkalisch. Gibt man zur Lösung des Bromids überschüssiges Silbernitrat hinzu, filtriert dann vom entstandenen Bromsilber ab, so erhält man ein Filtrat, welches schon bei Zusatz eines einzigen Tropfens einer etwa 2 %igen Natriumhydroxydlösung einen Niederschlag von grauem Silberoxyd gibt. Aus diesen Tatsachen geht unzweifelhaft hervor, dafs das komplexe Bromid nicht zu den Aquobromiden gehört.[1]

Man kann das Bromid einige Minuten lang mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure verreiben, ohne dafs eine sichtbare Veränderung eintritt.

Analyse des lufttrockenen Salzes, $[Cr_4(OH)_6 en_6]Br_6, 4H_2O$.

0.1660 g Substanz gaben 0.0408 g Cr_2O_3.
0.1708 g Substanz gaben 0.0421 g Cr_2O_3.
0.2234 g Substanz gaben 0.2046 g AgBr.
0.1948 g Substanz gaben 0.1762 g AgBr.
0.1042 g Substanz gaben 0.0945 g AgBr.
0.1188 g Substanz gaben 15.2 ccm N (20°, 732 mm)
0.2384 g Substanz gaben 30.4 ccm N (21°, 727 mm).
0.1590 g Substanz zeigten bei 110° einen Gewichtsverlust von 0.0107 g H_2O.

[1] Siehe WERNER, *Ber.* 40 (1907), 2110.



Ber.:	**Cr**	17.05		**Br**	39.27		
Gef.:	**Cr**	16.83	16.88	**Br**	38.97	38.49	38.59
Ber.:	**N**	13.74		**4H$_2$O**	5.90		
Gef.:	**N**	14.02	13.80	**4H$_2$O**	6.73		

Cr : Br : N = 2 : 3.0 : 6.01

Analyse des bei 110° getrockneten Salzes $[Cr_4(OH)_6en_6]Br_6$.

0.0939 g Substanz gaben 0.0934 g AgBr.

0.1440 g Substanz gaben 0.0380 g Cr_2O_3.

0.1420 g Substanz gaben 0.0656 g CO_2 und 0.0656 g H_2O.

0.1756 g Substanz gaben 0.0805 g CO_2 und 0.0783 g H_2O.

Ber.:	**Br** 41.72	**C** 12.52	**H** 4.70	**Cr** 18.12
Gef.:	**Br** 42.33	**C** 12.60 12.50	**H** 5.17 4.99	**Cr** 18.07

4. Jodid, $[Cr_4(OH)_6en_6]J_6$, $4H_2O$. (V.)

Zur Darstellung des Jodids schlämmt man das rohe Sulfat der Reihe in wenig Wasser auf, gibt tropfenweise so lange Salzsäure hinzu, bis fast alles Sulfat in Lösung gegangen ist, filtriert und verreibt das Filtrat mit festem Jodammonium, wodurch ein reichlicher roter Niederschlag entsteht; dieser Niederschlag besteht aus dem gesuchten Jodid, welches nach zweimaligem Umfällen mit Jodammonium analysenrein ist. Das Jodid bildet ein rotes Pulver; unter dem Mikroskop erkennt man kleine Nädelchen. In Wasser ist das Jodid schwer löslich; beim Erwärmen mit Wasser tritt schnell Zersetzung ein.

Analyse des lufttrockenen Jodids $[Cr_4(OH)_6en_6]J_6$, $4H_2O$.

0.1588 g Substanz gaben 0.0328 g Cr_2O_3.

0.1422 g Substanz gaben bei 110° einen Gewichtsverl. v. 0.0059 g.

Ber.:	**4H$_2$O**	4.12	**Cr**	13.85
Gef.:	**4H$_2$O**	4.15	**Cr**	14.14

Analyse der bei 110° getrockneten, wasserfreien Substanz: $[Cr_4(OH)_6en_6]J_6$.

0.1696 g Substanz gaben 0.0356 g Cr_2O_3.

0.1396 g Substanz gaben 0.0300 g Cr_2O_3.

0.1308 g Substanz gaben 0.1281 g AgJ.

0.1042 g Substanz gaben 0.1018 g AgJ.

0.1602 g Substanz gaben 16.8 ccm N (17°, 732 mm).

0.1278 g Substanz gaben 13.6 ccm N (19°, 719 mm).

Ber.:	**Cr** 14.55	**J** 53.20	**N** 11.73
Gef.:	**Cr** 14.37 14.71	**J** 52.94 52.81	**N** 11.66 11.51

5. Quecksilberjodiddoppelsalz des Jodids, $[Cr_4(OH)_6 en_6]J_6, 2HgJ_2, 8H_2O$. (V.)

Man versetzt die wässerige Lösung des Jodids der Reihe mit quecksilberjodidhaltiger Jodwasserstoffsäure. Es fällt sofort ein blaſsrötlichgelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Es liegt hier das gesuchte Quecksilberjodiddoppelsalz vor. Dasselbe ist in Wasser, Alkohol und Äther ganz unlöslich. Analysiert wurde die lufttrockene Substanz, indem beim Erhitzen des Salzes auf 100° partielle Zersetzung unter Abgabe von Quecksilberjodid eintritt.

Analyse: Zur Quecksilberbestimmung wurde das Doppelsalz in einer warmen, wässerigen Lösung von Cyankalium aufgelöst und dann bei ca. 80° in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Quecksilbersulfid setzte sich so gut filtrierbar ab.

0.2099 g Substanz gaben 0.0252 g Cr_2O_3.
0.1908 g Substanz gaben 0.0228 g Cr_2O_3.
0.1038 g Substanz gaben 0.0987 g AgJ.
0.2810 g Substanz gaben 0.2658 g AgJ.
0.2488 g Substanz gaben 13.8 ccm N (9°, 726 mm).
0.1964 g Substanz gaben 11.5 ccm N (8°, 727 mm).
0.4876 g Substanz gaben 0.0946 g HgS.
0.5240 g Substanz gaben 0.1020 g HgS.

Ber.:	**Cr** 8.39	**J** 51.12	**N** 6.76	**Hg** 16.10
Gef.:	**Cr** 8.22 8.17	**J** 51.40 51.13	**N** 6.34 6.73	**Hg** 16.72 16.77

6. Rhodanid, $[Cr_4(OH)_6 en_6](SCN)_6, H_2O$. (V.)

Man verreibt das rohe Sulfat der Reihe mit wenig Wasser zu einem Brei, fügt dann so lange tropfenweise konzentrierte Salzsäure hinzu, bis sich alles gelöst hat, filtriert und versetzt das Filtrat mit einer überschüssigen, wässerigen Rhodankaliumlösung. Es entsteht so ein roter, krystallinischer Niederschlag des gesuchten Rhodanids. In bedeutend besserer Ausbeute, und zwar nahezu quantitativ, erhält man das Rhodanid durch Fällen der wässerigen Lösung des Chlorids der Reihe mit Rhodankalium; der Niederschlag wird mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. — Das Rhodanid bildet schöne, lange, ve

filzte, rote Nadeln; es ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther; es löst sich gut in konzentriertem, wässerigem Ammoniak und in Pyridin, und zwar mit roter Farbe; beim Verdunsten der Lösungen in Ammoniak und Pyridin bleiben dunkle, klebrige Massen zurück. Beim Kochen mit Wasser tritt schnell Zersetzung ein. Es gelingt nicht, das Rhodanid aus seiner wässerigen Lösung mit Rhodankalium wieder auszufällen.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.2568 g Substanz gaben bei 110° einen Gewichtsverl. v. 0.0034 g.

Ber.:	1 H_2O	1.74
Gef.:	1 H_2O	1.32

Analyse des bei 110° getrockneten, wasserfreien Salzes $[Cr_4(OH)_6 en_6](SCN)_6$.

0.2232 g Substanz gaben 0.0682 g Cr_2O_3.
0.2458 g Substanz gaben 0.0750 g Cr_2O_3.
0.2058 g Substanz gaben 0.2009 g AgSCN.
0.1614 g Substanz gaben 0.1565 g AgSCN.

Ber.:	Cr	20.46		SCN	34.16	
Gef.:	Cr	20.92	20.89	SCN	34.16	33.93

7. Nitrat, $[Cr_4(OH)_6 en_6](NO_3)_6$, $6 H_2O$. (V.)

Versetzt man die konzentrierte, wässerige Lösung des Chlorids der Reihe tropfenweise mit konzentrierter Salpetersäure, so entsteht sofort ein roter, aus kleinen Nädelchen bestehender Niederschlag des gesuchten Nitrats. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Durch einmaliges Umfällen mit Salpetersäure erhält man das Nitrat völlig chlorfrei. — Das Nitrat ist sehr gut löslich in Wasser, und zwar mit schön roter Farbe; aus der wässerigen Lösung wird es durch Zusatz von konzentrierter Salpetersäure wieder weitgehend ausgefällt; in Alkohol und Äther ist es unlöslich. Schon bei gelindem Erhitzen verpufft das Nitrat.

Analyse des lufttrockenen Salzes $[Cr_4(OH)_6 en_6](NO_3)_6$, $6H_2O$.

0.1000 g Substanz gaben 0.0268 g Cr_2O_3.
0.1172 g Substanz gaben 23.7 ccm N (20°, 720 mm).
0.1720 g Substanz verloren bei 110° 0.0156 g H_2O.

Ber.:	**Cr**	18.12	**N**	21.91	**$6H_2O$**	9.39
Gef.:	**Cr**	18.35	**N**	21.79	**$6H_2O$**	9.07

8. Sulfat, $[Cr_4(OH)_8en_6](SO_4)_3$, $10H_2O$. (V.)

Man löst das rohe Sulfat der Reihe[1] in der eben nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure auf, filtriert die Lösung und versetzt das Filtrat mit überschüssigem Ammoniak; es fällt dann das Sulfat in analysenreiner Form aus. — Das Sulfat besteht aus mikroskopisch kleinen, roten Nädelchen; es ist in Wasser fast unlöslich, ebenso löst es sich nicht in Alkohol und Äther. Durch verdünnte Säuren wird es leicht gelöst; bei längerem Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.4156 g Subst. zeigten bei 110° einen Gewichtsverl. v. 0.0656 g.

Ber.:	**$10H_2O$**	15.81
Gef.:	**$10H_2O$**	15.78

Analyse des bei 110° getrockneten Salzes $[Cr_4(OH_6en_6](SO_4)_3$.

0.1458 g Substanz gaben 0.0457 g Cr_2O_3.
0.1510 g Substanz gaben 0.0470 g Cr_2O_3.
0.2102 g Substanz gaben 0.1540 g $BaSO_4$.
0.1248 g Substanz gaben 0.0932 g $BaSO_4$.
0.1286 g Substanz gaben 20.5 ccm N (19°, 726 mm).
0.1836 g Substanz gaben 29 ccm N (20°, 732 mm).

Ber.:	**Cr**	21.74		**SO_4**	30.05		**N**	17.53	
Gef.:	**Cr**	21.46	21.31	**SO_4**	30.14	30.65	**N**	17.41	17.31

9. Dithionat, $[Cr_4(OH)_8en_6](S_2O_6)_3$, $7H_2O$. (V.)

Zur Darstellung dieses Salzes gibt man eine konzentrierte, wässerige Lösung des Chlorids der Reihe zu einer konzentrierten wässerigen Lösung von Natriumdithionat. Es entsteht sofort ein roter, aus kleinen Nädelchen bestehender Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit ist nur noch schwach rot gefärbt. Das Dithionat ist in Wasser nur wenig löslich, in Alkohol und Äther ist es ganz unlöslich. Bei längerem Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

---

[1] Die Darstellung des rohen Sulfats siehe S. 286 dieser Abhandl[illegible]

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.6317 g Subst. gaben bei 110° einen Gewichtsverlust von 0.0614 g.

Ber.: **$7H_2O$** 9.88
Gef.: **$7H_2O$** 9.72

Analyse des bei 110° getrockneten Salzes $[Cr_4(OH)_6 en_6].(S_2O_6)_3$.

0.1638 g Substanz gaben 0.0442 g Cr_2O_3.
0.1475 g Substanz gaben 0.0390 g Cr_2O_3.
0.1756 g Substanz gaben 0.2108 g $BaSO_4$.
0.1194 g Substanz gaben 0.1438 g $BaSO_4$.
0.1208 g Substanz gaben 16 ccm N (21°, 728 mm).
0.1922 g Substanz gaben 25.8 ccm N (21°, 724 mm).

Ber.:	**Cr** 18.12	**S** 16.69	**N** 14.60
Gef.:	**Cr** 18.48 18.10	**S** 16.48 16.54	**N** 14.37 14.48

10. Chromat, $[Cr_4(OH)_6 en_6](CrO_4)_3, 5H_2O$. (V.)

Zur Darstellung dieses Salzes gibt man eine konzentrierte, wässerige Lösung des Chlorids der Reihe zu einer konzentrierten, wässerigen Lösung von Kaliumchromat. Es bildet sich sofort ein voluminöser, bräunlichroter Niederschlag, der in Wasser nur wenig löslich ist. Die Ausbeute an Chromat beträgt aus 1 g Chlorid etwa 1 g. Das Chromat ist anscheinend amorph; durch längeres Kochen mit Wasser wird es zersetzt.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0 6412 g Subst. zeigten bei 110° einen Gewichtsverlust von 0.0526 g.

Ber.: **$5H_2O$** 8.12
Gef.: **$5H_2O$** 8.20

Analyse des bei 110° getrockneten Salzes $[Cr_4(OH)_6 en_6].(CrO_4)_3$.

0.2332 g Substanz gaben 0.1210 g Cr_2O_3.
0.3120 g Substanz gaben 0.1625 g Cr_2O_3.
0.1720 g Substanz gaben 24.9 ccm N (726 mm, 9°).
0.1442 g Substanz gaben 21.0 ccm N (727 mm, 8°).

Ber.:	**Cr** 35.80	**N** 16.49
Gef.:	**Cr** 35.53 35.66	**N** 16.56 16.74

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, April 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1908.

Zur Stereochemie des Chroms VII.

Über gemischte Luteosalze.

Von

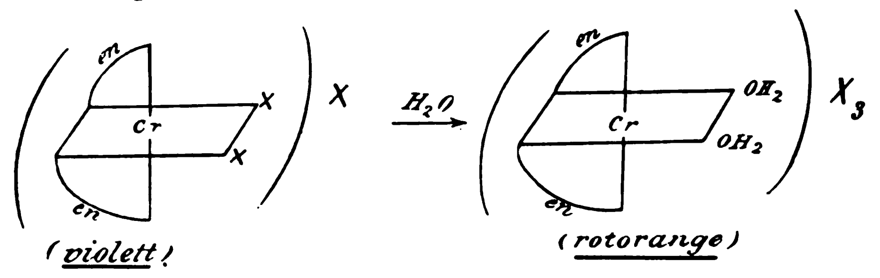
P. Pfeiffer

(experimentell bearbeitet von Th. Gassmann und H. Pietsch).

Im folgenden sollen die gemischten Luteosalze des Chroms und Kobalts: $[Cr\,en_2\,pn]X_3$ und $[Co\,en_2\,pn]X_3$ beschrieben werden. Ihre Darstellung erfolgte zu dem Zwecke, einen Beitrag zu der Frage zu liefern, ob sich die Konfigurationen metallhaltiger Ringsysteme mit koordinativen Bindungen und rein organischer Ringsysteme stereochemisch entsprechen.

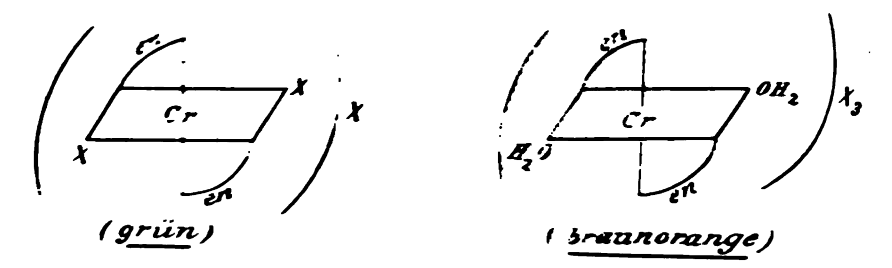
a) Stereochemisches.

In einer der vorhergehenden Abhandlungen[1] ist eingehend gezeigt worden, dafs man bei den isomeren Diacidochromsalzen $[Cr\,en_2\,X_2]X$ die intraradikalen negativen Reste X durch Einschiebung von Wassermolekülen in den Ionenzustand überführen kann, ohne dafs dabei die Isomerie verschwindet. Aus den violetten Cisdichloro- und Cisdibromosalzen entstehen so die rotorangen Cisdiaquosalze und aus den grünen Transdichloro- und Transdibromosalzen die braunorangen Transdiaquosalze:[2]



[1] Zur Stereochemie des Chroms V, *Z. anorg. Chem.* 58, 228.

[2] Über das Vorhandensein von Doppelwassermolekülen in di[illegible] Verbindungen, siehe die Abhandlung V, *Z. anorg. Chem.* 58, 228.



(grün) (braunorange)

Denkt man sich nun die Ionisation der intraradikalen negativen Reste durch Einschiebung der Diamine Äthylendiamin (en) oder Propylendiamin (pn) hervorgerufen, also durch Moleküle, welche sich ringförmig an das Chromatom anschlieisen:

$$Cr\begin{cases} NH_2-CH_2 \\ NH_2-CH_2 \end{cases} \quad \text{resp.} \quad Cr\begin{cases} NH_2-CH.CH_3 \\ NH_2-CH_2 \end{cases},$$

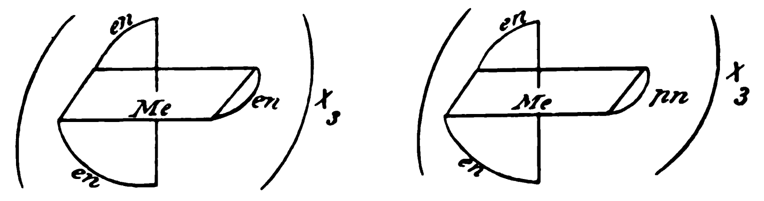
so ergibt sich die Frage, ob auch in diesen Fällen die Isomerie erhalten bleibt, ob also Luteosalze $[Cr\,en_2\,en]X_3$ und $[Cr\,en_2\,pn]X_3$ in einer Cis- und einer Transform existieren können? Das Experiment hat folgendes ergeben: Die bei der Einwirkung von Äthylendiamin auf Cis- und Transdiacidosalze des Chroms, $[Cr\,en_2\,X_2]X$ entstehenden Luteosalze $[Cr\,en_3]X_3$ sind völlig identisch; ebenso treten die auf analoge Weise dargestellten gemischten Luteochromsalze $[Cr\,en_2\,pn]X_3$ nur in einer Form auf.

Ferner wurde gefunden, dafs Cis- und Transdichlorokobaltchlorid $[Co\,en_2\,Cl_2]Cl$ beim Behandeln mit Propylendiamin dasselbe Luteokobaltchlorid $[Co\,en_2\,pn]Cl_3$ geben, während es bekanntlich Werner[1] gelungen ist, die Luteosalze $[Co\,en_2(NH_3)_2]X_3$ in zwei wohl charakterisierten isomeren Formen zu fassen.

Man sieht also, dafs ein wesentlicher Unterschied darin besteht, ob man die Ionisation der intraradikalen negativen Reste durch Einschiebung von Wassermolekülen, oder aber durch Einschiebung eines Äthylendiamin- resp. Propylendiaminmoleküls bewirkt. Im ersteren Falle bleibt die Isomerie erhalten, im letzteren Falle verschwindet sie. Eine Erklärung dieser Tatsache ergibt sich leicht auf Grund der Annahme, dafs die Konfiguration eines metallhaltigen Fünfringsystems mit zum Teil koordinativen Bindungen ganz der eines rein organischen Fünfringes entspricht. Dann ist in den Verbindungen der Formeln $[Me\,en_3]X_3$ und $[Me\,en_2\,pn]X_3$ eine Transstellung von

[1] *Ann. Chem.* **346** (1906), 59.

Äthylendiamin- und Propylendiaminmolekülen ausgeschlossen, und es kommen diesen Luteosalzen die Ciskonfigurationen



zu. Bei der Einwirkung von Äthylendiamin und Propylendiamin auf die Cisdiacidosalze findet also eine normale Einschiebung der Diaminmoleküle statt, während bei den Transdiacidosalzen mit der Luteosalzbildung eine Konfigurationsänderung von Trans nach Cis verbunden ist.

b) Eigenschaften der gemischten Luteosalze.

Über die gemischten Luteosalze des Chroms und Kobalts, $[Cr\,en_2\,pn]X_3$ und $[Co\,en_2\,pn]X_3$, seien folgende Einzelheiten mitgeteilt:

In der Chromreihe sind vor allem das Bromid, Jodid und Rhodanid näher untersucht worden. Diese Salze bilden kleine, hellgelbe Kryställchen, die einen durchaus einheitlichen Eindruck machen; in Wasser sind sie leicht mit gelber Farbe löslich. Das Bromid und Jodid der Kobaltreihe krystallisieren in schönen braunstichiggelben goldglänzenden Nadeln, das Rhodanid der Kobaltreihe besteht aus kleinen, gelben Kryställchen. Schüttelt man das Luteokobaltbromid in wässeriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man eine stark alkalisch reagierende gelbe Flüssigkeit, welche die Base $[Co\,en_2\,pn](OH)_3$ enthält.

Zur näheren Charakterisierung der neuen Luteokobaltsalze haben wir ihre Löslichkeiten in Wasser bestimmt. Die für die lufttrockenen Salze erhaltenen Zahlen seien im folgenden mitsamt den schon früher publizierten Löslichkeiten der Triäthylendiamin- und Tripropylendiaminkobaltsalze[1] mitgeteilt; sie beziehen sich auf den Gehalt der gesättigten Lösungen an wasserfreiem Salz bei 16°:

$[Co\,en_3]Br_3$	$[Co\,en_2\,pn]Br_3$	$[Co\,pn_3]Br_3$
4.3 %	15.5 %	8.9 %
$[Co\,en_3]J_3$	$[Co\,en_2\,pn]J_3$	$[Co\,pn_3]J_3$
2.55 %	4.0 %	4.3 %
$[Co\,en_3](SCN)_3$	$[Co\,en_2\,pn](SCN)_3$	$[Co\,pn_3](SCN)_3$
2.0 %	1.2 %	0.81 %

[1] *Ann. Chem.* 346 (1906) 59.

Diese Daten zeigen, dafs die untersuchten Luteosalze scharf durch ihre Löslichkeiten charakterisiert sind, so dafs also die Bestimmung der Löslichkeiten nahe verwandter komplexer Salze ein gutes Mittel ist, um sie voneinander zu unterscheiden. Von allgemeinen Gesetzmäfsigkeiten sei hervorgehoben, dafs die Bromide löslicher sind als die Jodide und letztere wiederum löslicher als die Rhodanide. Besonders auffällig ist, dafs das gemischte Luteobromid $[Co\,en_2\,pn]Br_3$ eine gröfsere Löslichkeit besitzt als die beiden Bromide $[Co\,en_3]Br_3$ und $[Co\,pn_3]Br_3$ zusammengenommen.

c) Koordinationsisomerie bei den gemischten Luteosalzen.

Die weitere Untersuchung der gemischten Luteosalze des Chroms und Kobalts ergab zwei neue Beispiele für Koordinationsisomerie bei komplexen Metallverbindungen. Die folgenden beiden Reaktionen liefsen sich leicht realisieren:

(1) $[Cr\,en_2\,pn]Br_3 + [Co(C_2O_4)_3]K_3 = [Cr\,en_2\,pn][Co(C_2O_4)_3] + 3\,KBr.$

(2) $[Co\,en_2\,pn]Br_3 + [Cr(C_2O_4)_3]K_3 = [Co\,en_2\,pn][Cr(C_2O_4)_3] + 3\,KBr.$

Nach Gleichung (1) entstand ein grünes Salz, nach Gleichung (2) ein isomeres, silbergraues Salz. Durch Abbau mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure gingen die beiden isomeren Salze wieder rückwärts in diejenigen Luteobromide über, aus denen sie bei der Synthese entstanden waren. Aus dem grünen Salz konnte Luteochrombromid, aus dem silbergrauen Salz Luteokobaltbromid dargestellt werden. Hiermit sind also die Konstitutionsformeln der isomeren Doppeloxalate eindeutig auf analytischem und synthetischem Wege festgelegt.

Ganz analog den isomeren Doppeloxalaten wurden die isomeren Doppelcyanide $[Cr\,en_2\,pn][Co(CN)_6]$ und $[Co\,en_2\,pn][Cr(CN)_6]$ erhalten.[1]

Beide Verbindungen sind gelb gefärbt; dafs sie isomer zueinander sind, ergibt sich ganz scharf aus den Resultaten des Abbaus. Beim Verreiben mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure geht die erstere Verbindung, welche aus Luteochrombromid und Kobalticyankalium entstanden ist, wieder rückwärts in Luteochrombromid über, während die zweite Verbindung, die aus Luteokobaltbromid und Chromicyankalium dargestellt worden ist, hierbei Luteokobaltbromid

[1] Die Stickstoffbestimmungen der bei 120° getrockneten Doppelcyanide stimmen am besten unter der Annahme, dafs diese Salze noch ein fest gebundenes H_2O-Molekül besitzen.

gibt. Wir haben also auch hier wieder völlig eindeutige Beziehungen, aus denen sich mit Sicherheit die Konstitutionsformeln der isomeren Salze erschliefsen lassen.

Die entsprechenden Isomeriefälle in der Triäthylendiamin-, Tripropylendiamin- und Hexamminreihe des Chroms und Kobalts sind schon früher von mir beschrieben worden.[1]

Experimenteller Teil.[2]

a) Diäthylendiaminpropylendiaminkobaltisalze, [Co en_2 pn]X_3.

1. **Bromid,** [Co en_2 pn]Br_3, 3 H_2O. (G.)

Zur Darstellung dieses Salzes geht man zweckmäfsig vom sauren Transdichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid[3] aus. Man macht dasselbe zunächst durch Erhitzen auf 100° säurefrei und versetzt es dann in Portionen von 2 g mit je 1.5 g Propylendiaminmonohydrat (in einem mit Steigrohr versehenen Erlenmeyerkölbchen). Hierbei geht schon ein Teil des grünen Dichlorosalzes in das gelbe Luteosalz über. Man vollendet die Reaktion durch Erhitzen auf dem Wasserbade; sobald sich die ganze Masse gelb gefärbt hat, kühlt man ab, löst das gebildete Produkt in wenig Wasser, filtriert und versetzt das gelbe Filtrat solange mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, als sich noch ein Niederschlag bildet. Man saugt denselben ab, löst ihn in Wasser und fällt mit Bromwasserstoffsäure wieder das Bromid aus. Dann krystallisiert man das Salz aus warmem Wasser um. Die Ausbeute an reinem Bromid beträgt etwa $^3/_4$ g. — Ganz denselben Körper erhält man durch Einwirkung von Propylendiaminmonohydrat auf Cisdichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid.[4] Die Isolierung des gebildeten Produktes geschieht genau nach den obigen Angaben. — Das Bromid bildet schöne braunstichiggelbe, goldglänzende, prismatische Nadeln, die in kaltem wie warmem Wasser gut löslich sind. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 16° 15.55 $^0/_0$ (bezogen auf wasserfreies Salz). Schüttelt man

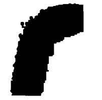
---

[1] *Ann. Chem.* **346** (1906), 28.

[2] Der Anteil der beiden Mitarbeiter an den experimentellen Daten ist aus einem bei den einzelnen Verbindungen angegebenen Vermerk ersichtlich.

[3] Über die beste Gewinnungsweise dieses Salzes siehe Werner, *Ber.* **34** (1901), 1733.

[4] Jörgensen, *Journ. prakt. Chem.* [2] **41** (1890), 448.



die wässerige Lösung des Bromids mit feuchtem Silberoxyd, so bildet sich ein Niederschlag von Bromsilber; das gelbe Filtrat zeigt ausgesprochen alkalische Reaktion; es enthält die Base [Co en_2 pn]$(OH)_3$. Durch Kalilauge wird das Bromid erst beim Kochen zerstört; bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Veränderung statt. Charakteristische Niederschläge entstehen in der 4 $^0/_0$ igen wässerigen Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure, Pikrinsäure, Jodkalium, Rhodankalium, xanthogensaurem Kali, Ferrocyankalium, Ferricyankalium und Bromwasser.

Analysen:

a) Bromid, dargestellt aus Transdichlorosalz.

H_2O-Bestimmung des lufttrockenen Salzes (die Krystalle färben sich beim Erhitzen dunkler, nehmen aber im Exsiccator wieder die ursprüngliche Farbe an).

0.4260 g Substanz gaben bei 120° 0.0424 g Gewichtsabnahme.
0.4530 g Substanz gaben bei 120° 0.0414 g Gewichtsabnahme.

Ber.:	$3H_2O$	9.87	
Gef.:	$3H_2O$	9.95	9.14

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.1436 g Substanz gaben 0.0456 g $CoSO_4$.
0.0829 g Substanz gaben 0.0266 g $CoSO_4$.
0.1253 g Substanz gaben 0.1430 g AgBr.
0.1171 g Substanz gaben 0.1347 g AgBr.
0.1461 g Substanz gaben 23.2 ccm N (17°, 719 mm).
0.1166 g Substanz gaben 18.8 ccm N (18°, 712 mm).
0.1258 g Substanz gaben 0.0798 g CO_2 und 0.0615 g H_2O.
0.1187 g Substanz gaben 0.0770 g CO_2 und 0.0575 g H_2O.

Ber.:	Co	11.97		Br	48.68		N	17.04	
Gef.:	Co	12.08	12.21	Br	48.57	48.95	N	17.39	17.42
Ber.:	C	17.04		H	5.27				
Gef.:	C	17.30	17.68	H	5.47	5.42			

b) Bromid, dargestellt aus Cisdichlorosalz.

H_2O-Bestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.1234 g Subst. gaben bei 120° einen Gewichtsverlust von 0.0124 g.

Ber.:	$3H_2O$	9.87
Gef.:	$3H_2O$	10.05

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.1203 g Substanz gaben 0.1378 g AgBr.
0.1030 g Substanz gaben 16.0 ccm N (16°, 730 mm).

Ber.:	**Br** 48.68	**N** 17.04
Gef.:	**Br** 48.74	**N** 17.36

Löslichkeitsbestimmungen des lufttrockenen Bromids.
(Substanzproben dargestellt aus Transdichlorosalz.)

2 ccm einer bei 16° gesättigten wässerigen Lösung des Bromids hinterliefsen nach dem Verdunsten des Wassers 0.3104 g wasserfreies Bromid; bei einem Kontrollversuch gaben 2 ccm der gesättigten Bromidlösung einen Rückstand von 0.3120 g wasserfreiem Bromid. Hiernach berechnet sich die Löslichkeit des Bromids zu 15.5 %, resp. 15.6 %, bezogen auf wasserfreies Salz.

2. Jodid, $[Co\,en_2\,pn]J_3, 3\,^1/_2H_2O$. (G.)

5 g des Transdichlorochlorids $[Co\,en_2\,Cl_2]Cl$ (gewonnen durch Erhitzen des sauren Chlorids der Reihe auf 100°) werden mit 1.5 g Propylendiaminmonohydrat in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die ganze Masse gelb geworden ist. Das entstandene Produkt löst man in wenig Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Jodkalium. Es bildet sich eine reichliche gelbe Fällung, die man aus warmem Wasser umkrystallisiert. Man erhält so das Jodid in Form schöner, glänzender, braunstichig-goldgelber Nadeln, deren Löslichkeit in Wasser bei 16° 4.0 % beträgt (bezogen auf wasserfreies Jodid; Mittelwert). Ein Gemenge von $[Co\,en_3]J_3$ und $[Co\,pn_3]J_3$ besitzt bei 16° eine Gesamtlöslichkeit von 5.5 %.

Analysen:

H_2O-Bestimmung des lufttrockenen Salzes (die Krystalle färben sich beim Erhitzen dunkler, nehmen aber im Exsiccator wieder die ursprüngliche Farbe an).

0.8683 g Substanz verloren bei 100—110° 0.0783 g H_2O.
0.3025 g Substanz verloren bei 100—110° 0.0270 g H_2O.

Ber.:	$3\,^1/_2H_2O$	9.04	
Gef.:	$3\,^1/_2H_2O$	9.02	8.92

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.1400 g Substanz gaben 0.0354 g $CoSO_4$.
0.1426 g Substanz gaben 0.0361 g $CoSO_4$.
0.1178 g Substanz gaben 0.1304 g AgJ.
0.1091 g Substanz gaben 0.1211 g AgJ.
0.2264 g Substanz gaben 0.2518 g AgJ.
0.1427 g Substanz gaben 17.5 ccm N (20°, 735 mm).
0.1137 g Substanz gaben 14.0 ccm N (20°, 730 mm).

Ber.:	Co 9.31		J 60.06			N 13.25	
Gef.:	Co 9.62	9.63	J 59.83	60.00	60.12	N 13.55	13.54

Löslichkeitsbestimmungen.

2 ccm einer bei 16° gesättigten wässerigen Lösung des lufttrockenen Jodids hinterliefsen nach dem Abdampfen des Wassers 0.0785 g wasserfreies Jodid; bei einer Kontrollbestimmung gaben 2 ccm einer bei 16° gesättigten Jodidlösung einen Rückstand von 0.0816 g wasserfreiem Jodid. Hiernach beträgt die Löslichkeit des Jodids in Wasser bei 16° 3.92, resp. 4.08, also im Mittel 4.00 % (bezogen auf wasserfreies Salz).

2 ccm einer bei 16° gesättigten, wässerigen Lösung eines Gemenges von 0.3 g $[Co\,en_3]J_3, H_2O$ und 0.5 g $[Co\,pn_3]J_3, H_2O$ hinterliefsen nach dem Eindampfen einen Rückstand von 0.1106 g an wasserfreien Jodiden. Hiernach besitzt das Gemenge der Jodide eine Gesamtlöslichkeit von 5.5 % (bezogen auf die wasserfreien Salze). Das untersuchte Jodid $[Co\,en_2\,pn]J_3$ ist also sicher verschieden von einem Gemenge der Jodide $[Co\,en_3]J_3$ und $[Co\,pn_3]J_3$.

3. **Rhodanid**, $[Co\,en_2pn](SCN)_3$. (G.)

5 g des Transdichlorochlorids $[Co\,en_2Cl_2]Cl$ (gewonnen durch Erhitzen des sauren Chlorids der Reihe auf 100°) werden mit 1.5 g Propylendiaminmonohydrat in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis die ganze Masse gelb geworden ist. Das entstandene Produkt löst man in wenig Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit einer wässerigen Lösung von Rhodankalium. Es bildet sich ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag, den man absaugt, mit Alkohol auswäscht und an der Luft trocknet. Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus warmem Wasser erhält man das Rhodanid in Form kleiner gelber Kryställchen, deren Farbe satter ist, als die des

analogen Luteochromrhodanids [Cr $en_2pn](SCN)_3$. Beim Erhitzen des Rhodanids auf 80—90° ändert sich seine Farbe nicht wesentlich. Es ist wasserfrei; beim Erhitzen tritt nur ein minimaler Gewichtsverlust ein (0.1776 g lufttrockene Substanz verloren 0.0007 g an Gewicht). Die Löslichkeit des Rhodanids in Wasser bei 16° beträgt im Mittel 1.19 %.

Analysen der bei 80—90° getrockneten Substanz:

0.1068 g Substanz gaben 0.0386 g $CoSO_4$.
0.0873 g Substanz gaben 0.0317 g $CoSO_4$.
0.0768 g Substanz gaben 0.0892 g AgSCN.
0.0869 g Substanz gaben 0.1004 g AgSCN.
0.0759 g Substanz gaben 20.4 ccm N (18°, 727 mm).
0.0909 g Substanz gaben 23.9 ccm N (17°, 729 mm).

Ber.:	**Co**	13.82		**SCN**	40.75		**N**	29.51
Gef.:	**Co**	13.75	13.81	**SCN**	40.64	40.42	**N**	29.65 29.25

Löslichkeitsbestimmungen.

2 ccm einer bei 16° gesättigten, wässerigen Lösung des Rhodanids hinterließsen beim Eindampfen 0.0240 g Salz; bei einem Kontrollversuch gaben 2 ccm einer bei 16° gesättigten Rhodanidlösung einen Rückstand von 0.0235 g Rhodanid. Hiernach berechnet sich die Löslichkeit des Rhodanids in Wasser zu 1.20 resp. 1.18 %.

4. **Trioxalatokobaltiat,** [Co $en_2pn][Co(C_2O_4)_3]$, $5H_2O$. (P.)

Man gibt zu einer wässerigen Lösung von 1 g des Bromids der Reihe eine wässerige Lösung von 1 g Kaliumkobaltioxalat. In kurzer Zeit fällt dann das gewünschte Doppelsalz in schönen, glänzenden, grünen Kryställchen aus; man wäscht sie mit Wasser und trocknet sie auf Ton an der Luft. Die Ausbeute beträgt etwa 0.6 g. In der Farbe entspricht das Doppelsalz völlig dem analog konstituierten Chrom-Kobaltsalz [Cr $en_2pn][Co(C_2O_4)_3]$.

Analysen:

H_2O-Bestimmung des lufttrockenen Salzes:

0.2512 g Substanz verloren bei 60—70° 0.0352 g H_2O.
0.2217 g Substanz verloren bei 60—70° 0.0293 g H_2O.

Ber.:	**$5H_2O$**	13.51	
Gef.:	**$5H_2O$**	14.01	13.22



Analyse des wasserfreien Salzes.

0.1092 g Substanz gaben 0.0588 g $CoSO_4$.
0.0914 g Substanz gaben 0.0255 g Co_3O_4.
0.0994 g Substanz gaben 0.0273 g Co_3O_4.
0.1115 g Substanz gaben 15.0 ccm N (20°, 712 mm).
0.1075 g Substanz gaben 14.4 ccm N (20°, 720 mm).

Ber.:	**Co**	20.49	**N**	14.58
Gef.:	**Co**	20.48 20.49 20.17	**N**	14.68 14.78

5. **Trioxalatochromiat,** [Co en_2pn][Cr($C_2O_4)_3$], $4^1/_2 H_2O$. (P.)

Man gibt zu einer konzentrierten wässerigen Lösung von 1 g des Bromids der Reihe 1 g blaues oxalsaures Chromkali. Die Flüssigkeit erstarrt sofort zu einem Magma glänzender, silbergrauer Kryställchen, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Die Ausbeute an lufttrockenem Produkt beträgt etwa 1.5 g. Das so erhaltene Doppelsalz ist in Wasser, wie in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Wird es mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure mehrmals verrieben, so entsteht ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schöne, gelbe Nadeln bildet. Dieselben stellen, gemäſs den Ergebnissen der Analyse, das Luteokobaltbromid [Co en_2pn]. Br_3 dar.

a) Analyse des Doppelsalzes.

H_2O-Bestimmung des lufttrockenen Salzes (dasselbe wird beim Erhitzen graustichig braun):

0.1570 g Substanz verloren bei 100—120° 0.0192 g H_2O.

Ber.:	$4^1/_2 H_2O$	12.46
Gef.:	$4^1/_2 H_2O$	12.23

Analyse des wasserfreien Salzes.

0.1096 g Substanz gaben 14.6 ccm N (21° 725 mm).
0.1539 g Substanz gaben 20.2 ccm N (20°, 723 mm).

Ber.:	**N**	14.73
Gef.:	**N**	14.76 14.55

b) Analyse des durch Spaltung gewonnenen Bromids, [Co en_2pn]Br_3 (getrocknet bei 100°).

0.0902 g Substanz gaben 0.0276 g $CoSO_4$.
0.1104 g Substanz gaben 0.1254 g AgBr.
0.1448 g Substanz gaben 0.1650 g AgBr.

Ber.:	**Co**	11.97	**Br**	48.68	
Gef.:	**Co**	11.64	**Br**	48.34	48.49

6. **Hexacyanokobaltiat,** [Co en_2pn][Co$(CN)_6$], 3 H_2O. (P.)

Man fügt zu einer wässerigen Lösung von 0.8 g Kaliumkobalticyanid eine konzentrierte wässerige Lösung von 1 g des Bromids der Reihe. Es bildet sich bald in reichlicher Menge ein Niederschlag von goldglänzenden, kleinen gelben Kryställchen, die man absaugt, mit Wasser gut wäscht und auf Thon an der Luft trocknet. Das Doppelsalz ist in Wasser fast unlöslich.

Analysen:

Wasserbestimmung der lufttrockenen Substanz.

0.1112 g Substanz verloren bei 70—80° 0.0112 g H_2O.
0.2234 g Substanz verloren bei 70—80° 0.0233 g H_2O.

Ber.:	**3H_2O**	10.34	
Gef.:	**3H_2O**	10.07	10.43

Analyse der wasserfreien Substanz.

0.0937 g Substanz gaben 0.0628 g $CoSO_4$.
0.1123 g Substanz gaben 0.0748 g $CoSO_4$.
0.0905 g Substanz gaben 29.2 ccm N (21°, 731 mm).
0.0953 g Substanz gaben 30.4 ccm N (22°, 731 mm).

Ber.:	**Co**	25.21		**N**	35.90	
Gef.:	**Co**	25.50	25.34	**N**	36.03	35.50

7. **Hexacyanochromiat,** [Co en_2pn][Cr$(CN)_6$], 4 H_2O. (P.)

Man gibt eine konzentrierte, wässerige Lösung von 1 g des Bromids der Reihe zu einer wässerigen Lösung von 0.8 g Chromicyankalium. Die Flüssigkeit bleibt zunächst völlig klar; allmählich krystallisiert dann das Doppelcyanid in glänzenden, gelben, durchsichtigen, unregelmäſsig begrenzten prismatischen Nadeln aus. Man wäscht das Salz mit Wasser und trocknet es auf Ton an der Luft. Die Ausbeute beträgt etwa 0.7 g. In Wasser ist das Salz fast unlöslich, ebenso in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; dagegen löst es sich in einer wässerigen Bromkaliumlösung leicht auf. — Zum Abbau wird das Doppelsalz fein gepulvert und dann mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure überschichtet; es findet lebhafte Blausäureentwickelung statt. Nach ca. 2 Stunden preſst

man die Masse auf Ton ab und gibt von neuem Bromwasserstoffsäure hinzu. Nach etwa 1 Stunde prefst man wiederum auf Ton ab und krystallisiert das entstandene gelbe Pulver nunmehr aus warmem Wasser um. Man erhält so die charakteristischen goldglänzenden, braunstichig-gelben Nadeln des Luteokobaltbromids [Co en_2pn]Br_3.

Analysen:

a) Analysen des Doppelcyanids.

Die Analysenresultate stimmen am besten unter der Annahme, dafs das bei 120° getrocknete Salz noch 1 Mol. H_2O besitzt.

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes [Co en_2pn]. [Cr$(CN)_6$], 4 H_2O.

0.1534 g Substanz verloren bei 120° 0.0168 g H_2O.
0.1547 g Substanz verloren bei 120° 0.0169 g H_2O.
0.2008 g Substanz verloren bei 120° 0.0221 g H_2O.

Ber.:	**3 H_2O**	10.13		
Gef.:	**3 H_2O**	10.95	10.92	11.01

Analyse des getrockneten Salzes [Co en_2pn][Cr$(CN)_6$], H_2O.

0.1114 g Substanz gaben 35.2 ccm N (22°, 729 mm).
0.1525 g Substanz gaben 48.6 ccm N (23°, 732 mm).

Ber.:	**N**	35.07	
Gef.:	**N**	35.07	35.40

b) Analyse des Spaltungsproduktes [Co en_2pn]Br_3. (Bei 100° getrocknet.)

0.1037 g Substanz gaben 0.0317 g $CoSO_4$.
0.0807 g Substanz gaben 0.0916 g AgBr.

Ber.:	**Co**	11.97	**Br**	48.68
Gef.:	**Co**	11.63	**Br**	48.30

b) Diäthylendiaminpropylendiaminchromisalze [Cr en_2 pn]X_3.

1. **Bromid**, [Cr en_2pn]Br_3, 3 H_2O. (P.)

Man versetzt eine konzentrierte, wässerige, mit HBr angesäuerte Lösung des Rhodanids oder Jodids der Reihe mit Bromkalium. Nach einiger Zeit fällt ein gelber, fein krystallisierter Niederschlag aus, der aus Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystalli-

siert wird. Man erhält so gelbe, glänzende, sternförmig gruppierte Nädelchen, die reines Bromid darstellen. — Das rohe Bromid läfst sich auch zweckmäfsig durch Umfällen mit Bromwasserstoffsäure reinigen. — Das Bromid ist in Wasser gut löslich, dagegen unlöslich in Alkohol und Äther.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.2173 g Subst. gab. bei 120° einen Gewichtsverl. v. 0.0208 g H_2O.

Ber.:	$3 H_2O$	10.00
Gef.:	$3 H_2O$	9.57

Analyse des wasserfreien Salzes.

0.1389 g Substanz gaben 0.0222 g Cr_2O_3.
0.1221 g Substanz gaben 0.0194 g Cr_2O_3.
0.0981 g Substanz gaben 0.1138 g AgBr.
0.0952 g Substanz gaben 0.1108 g AgBr.
0.1158 g Substanz gaben 0.1338 g AgBr.
0.1042 g Substanz gaben 16.6 ccm N (23°, 730 mm).

Ber.:	Cr	10.72		Br	49.37			N	17.28
Gef.:	Cr	10.94	10.88	Br	49.37	49.53	49.17	N	17.65

2. Jodid, $[Cr\,en_2pn]J_3, 2H_2O$. (P.)

Man löst das Rhodanid der Reihe in möglichst wenig Wasser und gibt zur Lösung eine konzentrierte wässerige Lösung von Jodkalium. Es scheiden sich nach kurzer Zeit eine Menge feiner, glänzender, gelber Nädelchen aus. Dieselben werden mehrfach aus warmem Wasser umkrystallisiert. — Die Löslichkeit des Jodids in Wasser ist viel gröfser als die des entsprechenden Salzes der Triäthylendiaminchromreihe, $[Cr\,en_3]J_3, H_2O$. In Alkohol und Äther ist das Jodid unlöslich.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.2001 g Substanz verloren bei 90—100° 0.0114 g H_2O.

Ber.:	$2 H_2O$	5.43
Gef.:	$2 H_2O$	5.70

Analyse des wasserfreien Salzes.

0.0786 g Substanz gaben 0.0096 g Cr_2O_3.
0.1229 g Substanz gaben 0.0153 g Cr_2O_3.

0.1469 g Substanz gaben 0.1658 g AgJ.
0.0914 g Substanz gaben 0.1025 g AgJ.
0.1024 g Substanz gaben 12.6 ccm N (20°, 727 mm).

Ber.:	Cr	8.31		J	60.76		N	13.40
Gef.:	Cr	8.36	8.52	J	61.01	60.62	N	13.71

3. **Rhodanid**, [Cr en_2 pn]$(SCN)_3$, $^1/_2 H_2O$. (G. u. P.)

Man versetzt 2 g des bei 100° getrockneten Cisdichlorodiäthylendiaminchromchlorids, [Cr en_2 Cl_2]Cl, mit stark $^1/_2$ g Propylendiaminmonohydrat und erhitzt dann das Gemenge auf dem Wasserbad in einem kleinen Kölbchen mit Steigrohr. Sobald die Masse gelb geworden ist, löst man sie in möglichst wenig Wasser, filtriert und gibt zu dem Filtrat eine konzentrierte, wässerige Lösung von Rhodanammonium. Es scheiden sich dann bald in reichlicher Menge kleine, gelbe Krystalle aus, die mehrfach aus wenig lauwarmem Wasser umkrystallisiert werden. Das Rhodanid besteht in reinem Zustand aus kleinen, gelben, verfilzten Nädelchen, die in Wasser gut löslich sind, sich aber in Alkohol und Äther nicht lösen. Die konzentrierte wässerige Lösung des Rhodanids gibt mit HBr, HJ, KBr und KJ krystallinische gelbe Niederschläge. Erhitzt man das Rhodanid auf 100—110°, so färbt es sich unter Zersetzung rot.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.1372 g Substanz verloren bei 80—90° 0.0027 g H_2O.
0.6866 g Substanz verloren bei 60° 0.0138 g H_2O.
0.3556 g Substanz verloren bei 60° 0.0071 g H_2O.

Ber.:	$^1/_2 H_2O$	2.10		
Gef.:	$^1/_2 H_2O$	1.97	2.01	2.00

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.0944 g Substanz gaben 0.0171 g Cr_2O_3.
0.1235 g Substanz gaben 0.0223 g Cr_2O_3.
0.0899 g Substanz gaben 0.0162 g Cr_2O_3.
0.0916 g Substanz gaben 0.1069 g AgSCN.
0.0910 g Substanz gaben 0.1075 g AgSCN.
0.0865 g Substanz gaben 0.1017 g AgSCN.
0.1100 g Substanz gaben 30.4 ccm N (22°, 725 mm).

Ber.:	Cr	12.40			SCN	41.42			N	30.00
Gef.:	Cr	12.40	12.36	12.34	SCN	40.83	41.34	41.14	N	30.51

4. Vergleich der Einwirkungsprodukte von Äthylendiamin und Propylendiamin auf Cis- und Transdiacidodiäthylendiaminchromsalze.

a) Einwirkungsprodukte von Äthylendiamin.

Es wurde die Einwirkung von Äthylendiamin auf Cis- und Transdichlorochlorid $[Cr\,en_2\,Cl_2]Cl$ und auf Cis- und Transdibromobromid $[Cr\,en_2\,Br_2]Br$ untersucht.

Die Diacidosalze wurden so lange mit $1\,^1/_2$ Molekülen Äthylendiaminmonohydrat auf dem Wasserbad in einem Kölbchen mit Steigrohr erwärmt, bis die ursprünglich violette resp. grüne Masse gelb geworden war. Die so aus Cis- und Transdichlorochlorid gebildeten gelben Chloride $[Cr\,en_3]Cl_3$ waren völlig identisch. Nach dem Umkrystallisieren derselben aus warmem, alkoholischem Wasser wurden in beiden Fällen durchsichtige, gelbe, in Wasser spielend lösliche, prismatische Nadeln erhalten, aus denen durch doppelten Umsatz mit Jodkalium identische Jodide $[Cr\,en_3]J_3$ entstanden (letztere bilden glänzende, gelbe Täfelchen mit verschiedenartigen Umrifsformen).

Auch die aus Cis- und Transdibromobromid dargestellten Bromide $[Cr\,en_3]Br_3$ waren in bezug auf Farbe, Krystallgehalt und Löslichkeit völlig identisch. Beim doppelten Umsatz mit blauem oxalsaurem Chromkali gaben sie dasselbe Doppelsalz $[Cr\,en_3][Cr(C_2O_4)_3]$ und beim Behandeln der Bromide mit Kobaltchlorür, Salzsäure und Alkohol entstanden in beiden Fällen schöne grüne Nadeln eines Kobaltchlorürdoppelsalzes des Luteochlorids, die sich in nichts voneinander unterschieden.

Analyse des Luteojodids aus Cisdichlorochlorid:

0.2509 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0.0068 g H_2O.
0.1179 g lufttrockene Substanz gaben 0.1312 g AgJ.

$[Cr\,en_3]J_3,\ H_2O$	Ber.:	$1H_2O$ 2.85	J 60.37
	Gef.:	$1H_2O$ 2.71	J 60.15

Analyse des Luteojodids aus Transdichlorochlorid:

0.1081 g lufttrockene Substanz gaben 0.1208 g AgJ.

$[Cr\,en_3]J_3,\ H_2O$	Ber.:	J 60.37
	Gef.:	J 60.40

b) Einwirkungsprodukte von Propylendiamin.

Zur Untersuchung kam die Einwirkung von Propylendiamin auf Cis- und Transdichlorochlorid $[Cr\,en_2\,Cl_2]Cl$ und auf Transdibromobromid $[Cr\,en_2\,Br_2]Br$.

Die Diacidosalze wurden in einem Kölbchen mit Steigrohr auf dem Wasserbad so lange mit $1\,^1/_2$ Molekülen Propylendiaminmonohydrat erwärmt, bis die ursprünglich violette, resp. grüne Masse gelb geworden war. Dann wurden die entstandenen Produkte in möglichst konzentrierter wässeriger Lösung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure umgefällt und die so erhaltenen Luteobromide $[Cr\,en_2\,pn]Br_3$ durch Umsatz mit Jodkalium in die Jodide $[Cr\,en_2\,pn]J_3$ übergeführt, die aus wenig warmem Wasser umkrystallisiert wurden.

Der Vergleich der so aus Cis- und Transdichlorochlorid erhaltenen Luteojodide ergab folgendes: Beide Jodide, die in gleicher Art und Weise aus der wässerigen Lösung auskrystallisieren, stellen goldgelbe, glänzende, prismatische Nadeln dar, die dieselbe Gröfsenordnung, Farbennuance und Löslichkeit zeigen; auch unter dem Mikroskop konnte kein Unterschied aufgefunden werden. Gibt man zu der konzentrierten, wässerigen Lösung der Jodide eine konzentrierte Rhodanammoniumlösung, so scheidet sich in beiden Fällen ein Luteorhodanid $[Cr\,en_2\,pn](SCN)_3$ aus; die aus den beiden Jodiden erhaltenen Rhodanide sind in bezug auf Farbe, Löslichkeit und Krystallgehalt wiederum völlig identisch. Beide Rhodanide zeigen unter dem Mikroskop Büschel von Nädelchen, die häufig zu vieren zentral zusammengewachsen sind. Setzt man die beiden Luteojodide mit blauem oxalsaurem Chromkali um, so erhält man identische Krystalle des Doppelsalzes $[Cr\,en_2\,pn][Cr(C_2O_4)_3]$ (grausilbernschillernde Blättchen).

Das aus dem Transdibromobromid dargestellte Jodid $[Cr\,en_2\,pn]J_3$ unterscheidet sich in nichts von den bisher besprochenen Jodiden.

Analyse des Luteojodids aus Transdichlorochlorid (die Analysen des aus Cisdichlorochlorid gewonnenen Luteojodids sind schon weiter oben angegeben worden).

0.0820 g einer bei 100° getrockneten Substanzprobe gaben 0.0918 g AgJ.

$[Cr\,en_2\,pn]J_3$	Ber.:	J 60.76
	Gef.:	J 60.51

5. **Trioxalatochromiat,** $[Cr\,en_2\,pn]\,[Cr(C_2O_4)_3],\,4\,^1/_2\,H_2O$. (P.)

Man gibt zu einer konzentrierten, wässerigen Lösung des Bromids der Reihe, eine Lösung der äquimolekularen Menge von blauem, oxalsaurem Chromkali. Es entsteht sofort, in sehr guter Ausbeute, ein Niederschlag von grausilbern schillernden Blättchen,



die abgesaugt und mit Wasser gründlich ausgewaschen werden. Das Doppelsalz ist in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich.

Analyse:

H_2O-Bestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.1752 g Subst. gaben bei 120° einen Gewichtsverlust von 0.0226 g.

Ber.:	$4^1/_2H_2O$	12.59
Gef.:	$4^1/_2H_2O$	12.90

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.1526 g Substanz gaben 0.0408 g Cr_2O_3.
0.1123 g Substanz gaben 15.4 ccm N (19°, 723 mm).
0.1564 g Substanz gaben 21.2 ccm N (19°, 723 mm).

Ber.:	Cr 18.53	N 14.94	
Gef.:	Cr 18.31	N 15.25	15.07

6. **Trioxalatokobaltiat,** [Cr en_2 pn] [$Co(C_2O_4)_3$], $4^1/_2H_2O$. (P.)

Fügt man zu einer wässerigen Lösung von 0.5 g des Bromids der Reihe eine wässerige Lösung von 0.5 g Kobaltikaliumoxalat, so entsteht sofort ein Niederschlag von schönen, glänzenden, flachen, grünen Nadeln. Dieselben werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute an dem Doppelsalz ist sehr gut; in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es fast unlöslich. Wird das Doppelsalz mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure verrieben, so bildet sich ein gelbes Pulver. Preſst man dasselbe auf einer Tonplatte ab, löst es in Wasser und fällt die Lösung dann mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so erhält man einen krystallinischen, gelben Niederschlag, der gemäſs seinen Eigenschaften und den Ergebnissen der Analyse aus dem Diäthylendiaminpropylendiaminchrombromid [Cr en_2 pn]Br_3 besteht.

a) Analyse des Doppelsalzes:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.3246 g Substanz gaben bei 60—70° einen Gewichtsverlust von 0.0408 g H_2O.[1]

Ber.:	$4^1/_2H_2O$	12.46
Gef.:	$4^1/_2H_2O$	12.57

[1] Eine andere Substanzprobe zeigte einen etwas höheren Wassergehalt.

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.1109 g Substanz gaben 15.3 ccm N (18°, 709 mm).
0.0974 g Substanz gaben 13.2 ccm N (18°, 711 mm).
0.1419 g Substanz gaben 18.8 ccm N (22.5°, 730 mm).
0.1412 g Substanz gaben 18.7 ccm N (21°, 730.5 mm).

Ber.: **N** 14.73
Gef.: **N** 15.10 14.87 14.70 14.78

b) Analyse des durch Abbau gewonnenen Bromids $[Cr\,en_2\,pn]Br_3$ (getrocknet bei 100°):

0.0914 g Substanz gaben 0.0143 g Cr_2O_3.
0.1315 g Substanz gaben 0.1530 g AgBr.

Ber.: **Cr** 10.72 **Br** 49.37
Gef.: **Cr** 10.71 **Br** 49.51

7. **Hexacyanochromiat,** $[Cr\,en_2\,pn][Cr(CN)_6]$, $3H_2O$. (P.)

Man gibt zu einer konzentrierten, wässerigen Lösung des Bromids der Reihe (0.5 g) festes Chromicyankalium (0.5 g). Dasselbe löst sich bald auf und es beginnt dann allmählich die Abscheidung des Doppelsalzes in kleinen, gelben, glänzenden Kryställchen. Man wäscht das Salz mit Wasser und trocknet es dann auf Ton an der Luft. Die Ausbeute an dem Doppelcyanid ist schlecht; sie beträgt bei Anwendung der oben angegebenen Mengen der Ausgangsmaterialien etwa 0.1 g.

In Wasser ist das Doppelsalz fast ganz unlöslich; dagegen löst es sich glatt mit gelber Farbe in einer wässerigen Bromkaliumlösung.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.0835 g Subst. gaben bei 110° einen Gewichtsverlust von 0.0092 g.

Ber.: $3H_2O$ 10.65
Gef.: $3H_2O$ 11.02

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.0889 g Substanz gaben 0.0296 g Cr_2O_3.
0.0962 g Substanz gaben 0.0321 g Cr_2O_3.
0.0741 g Substanz gaben 0.0246 g Cr_2O_3.
0.0806 g Substanz gaben 26.2 ccm N (19°, 726 mm).
0.0873 g Substanz gaben 28.8 ccm N (19°, 724 mm).

Ber.:	**Cr** 22.94			**N** 37.00	
Gef.:	**Cr** 22.80	22.85	22.73	**N** 36.30	36.74

8. **Hexacyanokobaltiat,** [Cr en_2 pn] $[Co(CN)_6]$, $3H_2O$. (P.)

Man gibt zu einer konzentrierten, wässerigen Lösung des Bromids der Reihe (0.5 g) festes Kobalticyankalium (0.5 g). Nachdem sich das Cyanid aufgelöst hat, beginnt allmählich die Abscheidung kleiner gelber, glänzender Krystalle. Dieselben werden mit Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. Die Ausbeute an dem Doppelsalz ist schlecht. In Wasser, wie den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist dasselbe fast unlöslich; dagegen löst es sich leicht in einer wässerigen Bromkaliumlösung.

Zum Abbau läfst man das Doppelsalz zunächst etwa 24 Stunden lang mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure stehen, prefst die entstandene Masse auf Ton ab und behandelt den Rückstand nochmals 1 Stunde lang mit Bromwasserstoffsäure. Dann löst man das rein gelbgefärbte Produkt, nachdem man es vorher wiederum auf Ton abgeprefst hat, in möglichst wenig Wasser und setzt zur Lösung etwas konzentrierte Bromwasserstoffsäure. Es krystallisiert dann bald das Luteochrombromid, [Cr en_2 pn]Br_3, in hellgelben, glänzenden, in Wasser spielend löslichen Nädelchen aus.

a) Analyse des Doppelcyanids:

Die Analysenresultate stimmen am besten unter der Annahme, dafs das bei 120° getrocknete Salz noch 1 Mol. H_2O besitzt.

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes [Cr en_2 pn]. $[Co(CN)_6]$, $3H_2O$.

0.1798 g Substanz gaben bei 120° einen Gewichtsverlust von 0.0122 g H_2O.

Ber.:	**$2H_2O$**	6.99
Gef.:	**$2H_2O$**	6.02

Analyse des getrockneten Salzes [Cr en_2 pn]$[Co(CN)_6]$, H_2O:

0.1321 g Substanz gaben 41.5 ccm N (22°, 735 mm).
0.1282 g Substanz gaben 40.4 ccm N (22°, 732 mm).

Ber.:	**N**	35.07	
Gef.:	**N**	35.16	35.12

b) Analyse des durch Abbau gewonnenen Bromids $[Cr\,en_2\,pn]Br_3$ (getrocknet bei 100°):

0.0983 g Substanz gaben 0.0162 g Cr_2O_3.
0.0897 g Substanz gaben 0.1044 g AgBr.

Ber.: **Cr** 10.72 **Br** 49.37
Gef.: **Cr** 11.28 **Br** 49.53

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, April 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1908.

Zusammenstellung der Isomerieerscheinungen bei Chromsalzen.

Von

P. Pfeiffer.

Im Anschlufs an meine bisherigen Publikationen über anorganische Isomerieerscheinungen möchte ich im folgenden eine kurze systematische Zusammenstellung von sämtlichen bisher bekannt gewordenen isomeren Chromsalzen geben, um so die Übersicht über dieses Gebiet zu erleichtern.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, kennt man beim Chrom jetzt insgesamt 29 Isomeriefälle.[1] Die Zahl der isomeren Formen eines Salzes ist im allgemeinen gleich zwei; jedoch konnten die Verbindungen $CrCl_3 + 6H_2O$, $CrCo(C_2O_4)_3 + 3en$ und $\{Cr_2(SCN)_6 + 3en\}_n$ in drei und die Verbindung $\{Cr(SCN)_3 + 3NH_3\}_n$ sogar in sieben isomeren Formen erhalten werden. Die Konstitutions- und Konfigurationsformeln der isomeren Salze haben sich mit ganz wenigen Ausnahmen exakt bestimmen lassen, so dafs sich die Isomerieerscheinungen bei Chromsalzen denen der organischen Chemie ebenbürtig an die Seite stellen.

Unter Zugrundelegung der Wernerschen Systematik anorganischer Isomeriefälle[2] wurden die einzelnen Verbindungen auf folgende fünf Klassen verteilt:

I. Koordinationsisomerie und Koordinationspolymerie.[3]

II. Hydratisomerie und Hydratpolymerie.[4]

---

[1] Hierbei sind isomere Salzreihen immer nur als ein Isomeriefall aufgefafst worden.

[2] A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie (1905), S. 158.

[3] Über die Beziehungen der in diesem Kapitel untergebrachten polymeren Verbindungen zu den koordinationsisomeren siehe P. Pfeiffer, *Ann.* **346** (1906), 29; der Name „Koordinationspolymerie" rührt von Werner her.

[4] Der Name Hydratpolymerie ist in Analogie mit der von Werner aufgestellten Bezeichnung Koordinationspolymerie gewählt worden. Aus der V

III. Ionisationsmetamerie.
IV. Stereoisomerie.
V. Isomerie der zweikernigen Rhodo- und Erythrosalze.

Bei jedem Salz befinden sich kurze Angaben über Farbe und Krystallgestalt; aufserdem sind auch die notwendigen Literaturangaben beigefügt worden.

I. Koordinationsisomerie und Koordinationspolymerie.[1]

a) Cr-Salze.

1. $[Cr(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$; Hexamminchrom-trioxalatochromiat. Dunkelgrüne Blättchen. (P. Pfeiffer u. S. Basci, *Ann.* **346** (1906), 46).

$[Cr(NH_3)_4(C_2O_4)][Cr(NH_3)_2(C_2O_4)_2]$; Oxalatotetramminchrom-dioxalatodiamminchromiat. Orangerote Schuppen. (P. Pfeiffer und S. Basci, *Ann.* **346** (1906), 48; P. T. Cleve, Bidrag till Kännedomen om Ammoniakaliska Kromföreningar (1865)).

2. $[Cr\,en_3][Cr(C_2O_4)_3]$; Triäthylendiaminchrom-trioxalatochromiat. Graugrüne, glänzende Blättchen. (P. Pfeiffer und A. Trieschmann, *Ann.* **342** (1906), 297; P. Pfeiffer, *Ann.* **346** (1906), 33).

$[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr\,en(C_2O_4)_2]$; Oxalatodiäthylendiaminchrom-dioxalatoäthylendiaminchromiat. Rote Krystalle. (P. Pfeiffer und A. Trieschmann, *Ann.* **342** (1906) 292).

3. $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2][Cr(C_2O_4)_3]$; Dibisaquodiäthylendiaminchrom-trioxalatochromiat. Glänzende, violettbraune Blättchen. (P. Pfeiffer und R. Stern, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms V.")

$[Cr\,en_2(C_2O_4)_2][Cr(O_2H_4)_2(C_2O_4)_2]$; Oxalatodiäthylendiaminchrom-dioxalatodibisaquochromiat. Kleine, glänzende, gelb-

---

bindung $[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl.2H_2O$ erhalten wir durch Einlagerung der beiden extraradikalen Wassermoleküle den hydratisomeren Körper $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$. Denken wir uns nun genau denselben Prozefs bei der komplexen Verbindung $[Cr(OH_2)_6](SO_4)_2[Cr(OH_2)_4Cl_2].2H_2O$ durchgeführt, so entsteht das Hexaquosalz $[Cr(OH_2)_6](SO_4)_2[Cr(OH_2)_6]Cl_2$, das natürlich in die beiden Hälften $[Cr(OH_2)_6](SO_4)Cl$ zerfallen wird; wir können hier also von „Hydratpolymerie" reden.

[1] Bei den isomeren Salzen dieser Klasse sind der besseren Übersichtlichkeit halber die Formeln der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindungen aufgeschrieben worden; die Angaben über die Eigenschaften der Isomeren beziehen sich aber auf die krystallisierten, lufttrockenen Salze.

rote Kryställchen. (P. PFEIFFER u. R. STERN, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms V.")

4. $[Cr(NH_3)_3(SCN)_3]$; Trirhodanatotriamminchrom. (A. WERNER: „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie" (1905), Seite 160.

$[Cr(NH_3)_6][Cr(SCN)_6] = Cr_2(NH_3)_6(SCN)_6$; Hexamminchrom-hexarhodanatochromiat. (A. WERNER l. c.)

$[Cr(NH_3)_4(SCN)_2][Cr(NH_3)_2(SCN)_4] = Cr_2(NH_3)_6(SCN)_6$; Dirhodanatotetramminchrom-tetrarhodanatodiamminchromiat. (A. WERNER l. c.)

$[Cr(NH_3)_5(SCN)][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2 = Cr_3(NH_3)_9(SCN)_9$; Rhodanatopentamminchrom-tetrarhodanatodiamminchromiat. (A. WERNER l. c.)

$[Cr(NH_3)_6][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_3 = Cr_4(NH_3)_{12}(SCN)_{12}$; Hexamminchrom-tetrarhodanatodiamminchromiat (A. WERNER l. c.)

$[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]_3[Cr(SCN)_6] = Cr_4(NH_3)_{12}(SCN)_{12}$; Dirhodanatotetramminchrom-hexarhodanatochromiat. (A. WERNER l. c.)

$[Cr(NH_3)_5(SCN)]_3[Cr(SCN)_6]_2 = Cr_5(NH_3)_{15}(SCN)_{15}$; Rhodanatopentamminchrom-hexarhodanatochromiat. (A. WERNER l. c.)

5. $[Cr\,en_3][Cr(SCN)_6] = Cr_2en_3(SCN)_6$; Triäthylendiaminchrom-hexarhodanatochromiat. Fleischfarbenes Pulver; gibt beim Abbau mit Chlor gelbes Triäthylendiaminchromsalz. (P. PFEIFFER und M. HAIMANN, *Ann.* **346** (1906), 78).

$\left[\begin{smallmatrix}en & & SCN\\ & Cr & \\ en & & SCN\end{smallmatrix}\right]_3[Cr(SCN)_6] = Cr_4en_6(SCN)_{12}$; Cis-dirhodanatodiäthylendiaminchrom-hexarhodanatochromiat. Fleischfarbenes Pulver; gibt beim Abbau mit Chlor violettes Cisdichlorosalz. P. PFEIFFER und M. HAIMANN, *Ann.* **346** (1906), 79).

$\left[\begin{smallmatrix} & en & & SCN\\ & & Cr & \\ NCS & & & en\end{smallmatrix}\right]_3[Cr(SCN)_6] = Cr_4en_6(SCN)_{12}$; Trans-dirhodanatodiäthylendiaminchrom-hexarhodanatochromiat. Fleischfarbenes Pulver; gibt beim Abbau mit Chlor graugrünes Transdichlorosalz. (P. PFEIFFER und M. HAIMANN, *Ann.* **346** (1906), 80).

b) Cr, Co-Salze.

6. $[Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]$; Hexamminchrom-trioxalatokobaltiat. Reingrüne, blättrige Krystalle. (P. PFEIFFER u. S. BASCI, *Ann.* **346** (1907), 49).

$[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$; Hexamminkobalt-trioxalatochro-

miat. Kleine, braune Blättchen. (P. PFEIFFER u. S. BASCI, *Ann.* **346** (1907), 51).

7. $[Cren_3][Co(C_2O_4)_3]$; Triäthylendiaminchrom-trioxalato-kobaltiat. Grasgrüne, glänzende Krystalle. (P. PFEIFFER und A. TRIESCHMANN, *Ann.* **346** (1907), 53).

$[Co\,en_3][Cr(C_2O_4)_3]$; Triäthylendiaminkobalt-trioxalato-chromiat. Glänzender, brauner, krystall. Niederschlag. (P. PFEIFFER und A. TRIESCHMANN, *Ann.* **346** (1907), 54).

$[Coen_2C_2O_4][Cren(C_2O_4)_2]$; Oxalatodiäthylendiaminkobalt-dioxalatoäthylendiaminchromiat. Kleinkrystallinischer roter Körper. (P. PFEIFFER und A. TRIESCHMANN, *Ann.* **346** (1907), 56).

8. $[Crpn_3][Co(C_2O_4)_3]$; Tripropylendiaminchrom-trioxalato-kobaltiat. Grasgrüner, krystallinischer Niederschlag. (P. PFEIFFER und TH. GASSMANN, *Ann.* **346** (1907), 70).

$[Copn_3][Cr(C_2O_4)_3]$; Tripropylendiaminkobalt-trioxalato-chromiat. Cacaofarbener, feinkrystall. Niederschlag. (P. PFEIFFER, und TH. GASSMANN, *Ann.* **346** (1907), 68).

9. $[Cren_2pn][Co(C_2O_4)_3]$; Diäthylendiaminpropylendiamin-chrom-trioxalatokobaltiat. Glänzende, flache, grüne Nadeln. (P. PFEIFFER und H. PIETSCH, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms VII.")

$[Co\,en_2\,pn][Cr(C_2O_4)_3]$; Diäthylendiaminpropylendiamin-kobalt-trioxalatochromiat. Silbergraue, glänzende Krystalle. (P. PFEIFFER und H. PIETSCH, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms VII.")

10. $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$; Hexamminchrom-hexacyanokobaltiat. Gelbe Nadeln. (S. M. JÖRGENSEN, *J. prakt. Chem.* [2] **30** (1884), 31; P. PFEIFFER und M. HAIMANN, *Ann.* **346** (1907), 72.)

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$; Hexamminkobalt-hexacyanochromiat. Lachsfarbene Nädelchen oder goldgelbe Krystallnadeln. (BRAUN, *Ann.* **125** (1863) 183; P. PFEIFFER und M. HAIMANN, *Ann.* **346** (1907) 73).

11. $[Cren_3][Co(CN)_6]$; Triäthylendiaminchrom-hexacyano-kobaltiat. Bräunlichgelbe glänzende Blättchen. (P. PFEIFFER und M. HAIMANN, *Ann.* **346** (1907), 74).

$[Co\,en_3][Cr(CN)_6]$; Triäthylendiaminkobalt-hexacyano-chromiat. Dunkelgelbe, glänzende Nadeln. (P. PFEIFFER und M. HAIMANN, *Ann.* **346** (1907), 75.

12. $[Cr\,pn_3][Co(CN)_6]$; Tripropylendiaminchrom-hexa-

cyanokobaltiat. Gelber, krystallinischer Niederschlag. (P. PFEIFFER und M. HAIMANN, *Ber.* **36** (1903), 1068; *Ann.* **346** (1907), 76).

$[Co\,pn_3][Cr(CN)_6]$; Tripropylendiaminkobalt-hexacyanochromiat. Kleine, goldgelbe Blättchen. (P. PFEIFFER und M. HAIMANN, *Ann.* **346** (1907), 77).

13.[1] $[Cr\,en_2\,pn][Co(CN)_6]$; Diäthylendiaminpropylendiaminchrom-hexacyanokobaltiat. Kleine, glänzende, gelbe Krystalle. (P. PFEIFFER und H. PIETSCH, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms VII.")

$[Co\,en_2\,pn][Cr(CN)_6]$; Diäthylendiaminpropylendiaminkobalt-hexacyanochromiat. Glänzende, gelbe, prismatische Nadeln. P. PFEIFFER und H. PIETSCH, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms VII.")

14. $[Cr(NH_3)_5(OH_2)][Co(CN)_6]$; Aquopentamminchrom-hexacyanokobaltiat. Chamoisfarbener Niederschlag. (CHRISTENSEN, *J. prakt. Chem.* [2] **23** (1881), 51; S. M. JÖRGENSEN, *J. prakt. Chem.* [2] **29** (1884), 414; [2] **31** (1885), 89).

$[Co(NH_3)_5(OH_2)][Cr(CN)_6]$[2]; Aquopentamminkobalt-hexacyanochromiat. Rote, krystallin. Fällung. (CHRISTENSEN, *J. prakt. Chem.* [2] **23** (1881), 52; JÖRGENSEN, *J. prakt. Chem.* [2] **29** (1884), 414.)

II. Hydratisomerie und Hydratpolymerie.

15. $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$; Hexaquochromchlorid. Körnige blaugraue Krystalle. (A. WERNER und A. GUBSER, *Ber.* **34** (1901), 1591.)

$[Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2,H_2O$; Chloropentaquochromchlorid-monohydrat, Hellgrünes, sehr hygroskop. kryst. Pulver. (N. BJERRUM, *Z. phys. Chem.* **59** (1907), 581.)

$[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl.2\,H_2O$; Dichlorotetraquochromchlorid-dihydrat. Körnige, grüne Krystalle. (A. WERNER und A. GUBSER: *Ber.* **34** (1901), 1594.)

16. $[Cr(OH_2)_6]Br_3$; Hexaquochrombromid. Graublaues, kryst. Pulver. (A. WERNER und A. GUBSER, *Ann.* **322** (1902), 343.)

$[Cr(OH_2)_4Br_2]Br.2H_2O$; Dibromotetraquochrombromid-dihydrat. Gelbgrüne Krystalle. (A. WERNER u. A. GUBSER, *Ann.* **322**, (1902), 340).

---

[1] Bei diesen beiden isomeren Verbindungen stimmen die Analysen der getrockneten Salze am besten auf ein Monohydrat.

[2] CHRISTENSEN nimmt bei dieser Verbindung einen Wassergehalt von insgesamt $1^1/_2\,H_2O$ an: siehe dazu aber die Angabe von JÖRGENSEN über ähnliche Salze in *Journ. prakt. Chem.* [2] **31** (1885), 89.

17. $[Cr(OH_2)_6]Cl(SO_4).2H_2O$; Hexaquochromchloridsulfat-dihydrat. Violette Tafeln oder flache Nadeln. R. F. WEINLAND und R. KREBS, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 251; **49** (1906), 160.)

$[Cr(OH_2)_5Cl]SO_4.3H_2O$; Chloropentaquochromsulfat-trihydrat. Grüne Platten. (R. F. WEINLAND u. R. KREBS, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 251; R. F. WEINLAND und TH. SCHUMANN, *Ber.* **40** (1907), 3091; siehe auch RECOURA, *Bull. Soc. Chim.* **27** (1902), 1156.

18. $[Cr(OH_2)_6]Cl(SO_4)$; Hexaquochromchloridsulfat. Violettes Pulver. (R. F. WEINLAND u. R. KREBS, *Z. anorg. Chem.* **48** 1906), 251.)

$[Cr(OH_2)_4Cl_2](SO_4)_2[Cr(OH_2)_6].2H_2O$; Hexaquochrom-dichlorotetraquochromsulfat-dihydrat. Körnige, grüne Krystalle. (A. WERNER und R. HUBER, *Ber.* **39** (1906), 336.)

19. $[CrPy_2(OH_2)_4]Br_3.2H_2O$; Tetraquodipyridinchrombromid-dihydrat. Rote Blättchen oder flache Nadeln. (P. PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 426.)

$[CrPy_2OH_2)_2Br_2]Br.4H_2O$; Dibromodiaquodipyridinchrombromid-tetrahydrat. Glänzende, grüne Tafeln. (P. PFEIFFER (u. M. TAPUACH, *Ber.* **39** (1906), 1886.)

20. $[CrPy_2(OH_2)_2Cl_2]Cl$; Dichlorodiaquodipyridinchromchlorid. Glänzende, grasgrüne Blättchen. (P. PFEIFFER u. M. TAPUACH, *Ber.* **39** (1906), 1893.)

$[CrPy_2(OH_2)Cl_3], H_2O$; Trichloroaquodipyridinchrom-monohydrat. Gelbgrünes, krystallinisches Pulver. (P. PFEIFFER und M. TAPUACH, *Ber.* **39** (1906), 1891).

21. $\left[\begin{matrix} en & & OH_2 \\ & Cr & \\ H_2O & & en \end{matrix}\right] Br_3$; Trans-diaquodiäthylendiaminchrombromid. Braunoranges Pulver. (P. PFEIFFER u. R. PRADE, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms V.")

$\left[\begin{matrix} en & & Br \\ & Cr & \\ en & & OH_2 \end{matrix}\right] Br_2, H_2O = \left[\begin{matrix} en & & Br \\ & Cr & \\ en & & O_2H_4 \end{matrix}\right] Br_2$; Cis-bromobisaquodiäthylendiaminchrombromid. Violettrote Blättchen oder mehr kompakte Krystalle. (P. PFEIFFER, *Ber.* **40** (1907), 3832.)

III. Ionisationsmetamerie.

22. $[Cr(OH_2)_5Cl]SO_4$; Chloropentaquochromsulfat. Grünes Pulver. (R. F. WEINLAND und TH. SCHUMANN, *Ber.* **40** (1907), 3095.)

$[Cr(OH_2)_5(SO_4)]Cl$; Sulfatopentaquochromchlorid. Schmutziggrünes, feinkrystallinisches Pulver. (R. F. WEINLAND u. TH. SCHUMANN, *Chemiker-Zeitung* 1908, 259.)

IV. Stereoisomerie.

23. $\left[{}^{en}_{en}Cr^{Cl}_{Cl}\right]X$; Cis-dichlorodiäthylendiaminchromsalze. Violette Verbindungen. (P. PFEIFFER und G. LANDO, *Ber.* **37** (1904), 4275.)

$\left[{}^{en}_{Cl}Cr^{Cl}_{en}\right]X$; Trans-dichlorodiäthylendiaminchromsalze. Graugrüne Salze. (P. PFEIFFER und P. KOCH, *Ber.* **37** (1904), 4282.)

24. $\left[{}^{en}_{en}Cr^{Br}_{Br}\right]X$; Cis-dibromodiäthylendiaminchromsalze. Violette Salze. (P. PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 283.)

$\left[{}^{en}_{Br}Cr^{Br}_{en}\right]X$; Trans-dibromodiäthylendiaminchromsalze. Grüne Salze. (P. PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 286.)

25. $\left[{}^{en}_{en}Cr^{SCN}_{SCN}\right]X$; Cis-dirhodanatodiäthylendiaminchromsalze. Rotstichig orange Salze. (P. PFEIFFER u. P. KOCH, *Ber.* **37** (1904), 4268.)

$\left[{}^{en}_{NCS}Cr^{SCN}_{en}\right]X$; Trans-dirhodanatodiäthylendiaminchromsalze. Gelbstichig orange Salze. (P. PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* **29** (1901), 107).

26. $\left[{}^{en}_{en}Cr^{O_2H_4}_{O_2H_4}\right]X_3$; Cis-dibisaquo-diäthylendiaminchromsalze. Rotorange Salze. (P. PFEIFFER, *Ber.* **40** (1907), 3828; P. PFEIFFER und R. STERN, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms V.")

$\left[{}^{en}_{H_4O_2}Cr^{O_2H_4}_{en}\right]X_3$; Trans-dibisaquo-diäthylendiaminchromsalze. Braunorange Salze. (P. PFEIFFER und R. PRADE, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms V.")

27. $\left[{}^{en}_{en}Cr^{OH}_{OH_2}\right]X_2$; Cis-hydroxoaquodiäthylendiaminchromsalze. Bordeauxrote Salze. (P. PFEIFFER und R. STERN, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms V.")

$\left[{}^{en}_{H_2O}Cr^{OH}_{en}\right]X_2$; Trans-hydroxoaquodiäthylendiaminchromsalze. Fleischfarbene Salze. (P. PFEIFFER und R. PRADE, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms V.")

V. Isomerie bei mehrkernigen Chromiaken.[1]

28. $[Cr_2(OH)(NH_3)_{10}]X_5$; Rhodosalze. — Rote Salze. (S. M. JÖRGENSEN, *J. prakt. Chem.* [2] **25** (1882), 321, 398; [2] **45** (1892), 274.)

$[Cr_2(OH)(NH_3)_{10}]X_5$; Erythrosalze. — Carminrote Salze. (S. M. JÖRGENSEN, *J. prakt. Chem.* [2] **25** (1882), 321, 398; [2] **45** (1892) 274.)

29. $[Cr(OH)(NH_3)_{10}]X_4(OH)$ (?); Basische Rhodosalze. Blaue Salze. (S. M. JÖRGENSEN, *J. prakt. Chem.* [2] **25** (1882) 321, 398.)

$[Cr_2OH(NH_3)_{10}]X_4(OH)$(?); Basische Erythrosalze. Carmoisinrote Salze. (S. M. JÖRGENSEN, *J. prakt. Chem.* [2] **25** (1882) 321, 398.)

---

[1] Einen Versuch zur Aufklärung der Isomerieerscheinungen bei Rhodo- und Erythrosalzen siehe WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, S. 188 (1905).

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, April 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1908.

Über Verbindungen des Arsenpentafluorids und Antimonpentafluorids mit Nitrosylfluorid.

(Zum Teil gemeinschaftlich mit KURT STÄUBER und HUGO GRAF.)

Von

OTTO RUFF.

Verbindungen der Fluoride elektronegativerer Elemente untereinander sind noch nicht bekannt; es dürften die beiden von uns nachstehend beschriebenen Verbindungen des Nitrosylfluorids, das Arsenpentafluorid-Nitrosylfluorid, AsF_5—NOF und Antimonpentafluorid-Nitrosylfluorid, SbF_5.NOF, daher von einigem Interesse sein; dies vielleicht um so mehr, als deren weitere Untersuchung uns auch neue Bildungsweisen für das Arsenpentafluorid und Nitrosylfluorid finden liefs.

Die Bildung des

Arsenpentafluorid-Nitrosylfluorids,

AsF_5—NOF[1] beobachteten wir schon gelegentlich unserer Versuche zur Darstellung des Nitrosylfluorids aus Nitrosylchlorid und Fluorsilber.[2]

In der Hoffnung, die bei Zimmertemperatur sehr träge Reaktion der beiden Substanzen miteinander durch Zusatz von Arsentrifluorid, von dem wir eine, wenn auch geringfügige, lösende Wirkung auf das Fluorsilber und damit eine bessere Ausnutzung des letzteren erwarteten, beschleunigen zu können, gaben wir in einer in ihrem unteren Teil paraffinierten Schiefsröhre abgewogene Mengen von Silberfluorid, Nitrosylchlorid und Arsentrifluorid zusammen und überliefsen sie nach dem Zuschmelzen der Röhre während zwei bis drei Tagen sich selbst. Nach dem Öffnen fanden sich in den entstandenen

---

[1] Weiteres hierüber siehe in der Inauguraldissertation: KURT STÄUBER, Berlin 1908.

[2] *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 190.

Gasen nur Stickoxyde und Siliciumtetrafluorid, daneben aber aufser dem festen Rückstand, der aus Chlorsilber und Fluorsilber bestand, eine dunkelrote Flüssigkeit, die wir von den Silbersalzen abgossen und aus einer kleinen fingerförmigen Bleiretorte mit gut eingedichtetem Bleihelm von den darin gelösten Stoffen abfraktionierten. Die einzelnen Fraktionen bestanden aus Gemischen von Arsentrifluorid, Nitrosylchlorid und gelösten Stickoxyden, deren Gehalt an Arsentrifluorid mit dem Siedepunkte ständig stieg; der in der Retorte bleibende weifse, krystallinische Rückstand liefs Fluor, fünfwertiges Arsen und Stickstoff in Form von Stickoxyden als Bestandteile erkennen. Zu dem gleichen Resultate kamen wir, als wir den Versuch statt im zugeschmolzenen Glasrohre in einer durch einen Platinstöpsel verschlossenen Platinflasche, die über frisch geschmolzenem Chlorcalcium bei —5 bis —10° einige Tage aufbewahrt wurde, ansetzten.

Da weder reines Nitrosylchlorid, noch dessen mögliche Verunreinigungen, wie Stickoxyd und Stickstoffdioxyd, mit Arsentrifluorid eine Reaktion erkennen liefsen, konnte nur das Nitrosylfluorid mit dem Arsentrifluorid in Reaktion getreten sein, und zwar unter gleichzeitiger Höherfluorierung des Arsentrifluorids und Bildung eines im Überschufs des Arsentrifluorids löslichen Körpers.

Auf Grund dieser Beobachtungen gelang uns die Reindarstellung des neuen Stoffes, des Arsenpentafluorid-Nitrosylfluorids nach folgendem Verfahren:

Darstellung: Ein Glaskolben, der Nitrosylchlorid enthielt, wurde vermittels eines gläsernen, rechtwinkligen, mit Hahn versehenen Rohres durch einen Paraffinstopfen mit einem 60 cm langen und 1 cm weiten Platinrohr verbunden; er befand sich in einem Weinholdschen Gefäfs, umspült von einem Alkoholbad von —5°. Das Platinrohr war mit sorgfältig getrocknetem Fluorsilber beschickt und wurde in einem 45 cm langen Asbestkasten auf 250—280° erhitzt; an das andere Ende des Platinrohres schlofs sich, durch ein innen und aufsen paraffiniertes, nach unten sich erweiterndes Glasrohr verbunden, ein zur Aufnahme des Arsentrifluorids bestimmter Fingertiegel aus Platin an, der mit einem doppelt durchbohrten, sorgfältig paraffinierten Korkstopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung dieses Verschlusses führte das schon erwähnte Glasrohr, welches tief in den Tiegel hineinragte und zum Einleiten der aus dem Platinrohr austretenden Gase in das Arsentrifluorid diente. In der anderen Bohrung des Fingertiegels befand sich ein paraffi-

niertes Abzugsrohr, an welches sich ein kleines, mit pulverisiertem Silicium gefülltes Glasrohr zum Erkennen entweichenden Nitrosylfluorids und ein Chlorcalciumrohr zum Schutze gegen die Luftfeuchtigkeit anschloſs.

Bei langsamer Steigerung der Temperatur von -5 bis $+5^{0}$ destillierte das Nitrosylchlorid aus dem Vorratsgefäſs mit genügend geringer Geschwindigkeit durch das Platinrohr über das Fluorsilber weg, um dabei zum gröſsten Teile in Nitrosylfluorid überzugehen, welches dann zusammen mit dem unveränderten Nitrosylchlorid von dem vorgelegten, eisgekühlten Arsentrifluorid vollständig absorbiert wurde. Die bei Beginn des Versuches im Chlorcalciumrohr auftretenden rotbraunen Dämpfe verschwanden sehr bald und machten einem leicht gelb gefärbten Gase Platz, das beim Austritt in die Luft sich braun färbte und infolge eines geringen Arsentrifluorid- und Nitrosylchloridgehaltes stechend roch. Die Reaktion fand also unter Entwickelung von Stickoxyd statt. Sobald das angewandte Arsentrifluorid mit Nitrosylfluorid sich vollkommen umgesetzt hatte (was bei frisch beschicktem Platinrohr und 4 g Arsentrifluorid ca. $2\frac{1}{2}$ Stunden dauerte), gab sich das nunmehr aus dem Tiegel entweichende Nitrosylfluorid durch seine energische Reaktion mit dem vorgelegten Silicium (starkes Erwärmen, Aufflammen) zu erkennen. Der Versuch wurde nun abgebrochen und die feste, von noch anhaftendem Nitrosylchlorid braun bis gelb gefärbte Masse, die sich dann im Tiegel fand, nach dem Zerdrücken mit einem blanken Kupferdraht in ein Vakuum über frisch geschmolzenes Ätznatron gebracht, worauf das noch anhaftende Nitrosylchlorid rasch verdampfte.

Eigenschaften: Das so dargestellte Nitrosylfluorid-Arsenpentafluorid ist eine weiſse, feinpulverige, krystallinische Masse, die sich an feuchter Luft schnell zersetzt, wobei sie, zerflieſsend, stark nach Stickoxyden riecht; in trockener Luft oder im trockenen Stickstoffstrom kann es bis zur Sublimation erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen; im Vakuum ist es bei gewöhnlicher Temperatur kaum flüchtig und sublimiert lebhaft erst etwas unterhalb 300°.

Was den chemischen Charakter des neuen Stoffes anlangt, so gibt er mit Wasser oder Natronlauge unter vorübergehender Blaufärbung und stürmischer Entwickelung von Stickoxyd eine klare Lösung; auch rauchende Salzsäure löst ihn unter stürmischer Gasentwickelung, konzentrierte Salpetersäure und heiſse konzentrierte Schwefelsäure dagegen ohne Gasentwickelung.

Gegen Siliciumtetrachlorid, Titantetrachlorid, Zinntetrachlorid, Phosphortrichlorid, Sulfurylchlorid ist er in der Kälte wie in der Wärme vollkommen indifferent. Schwefelchlorür wirkt kalt auf ihn nicht ein; beim Kochen damit färbt er sich dunkelbraun, ohne dafs sonst eine Reaktion zu beobachten ist; das dunkelbraune Produkt reagiert mit Wasser unter Entwickelung von Stickoxyden.

Siedendes Nitrosylchlorid löst den Körper leicht auf und scheidet ihn beim Verdampfen unverändert wieder aus. Noch leichter löst er sich in Arsentrifluorid, das schon in der Kälte bedeutende Mengen aufnimmt, dieselben beim Abdampfen aber ebenfalls wieder unverändert zurückläfst.

Tetrachlorkohlenstoff und trockener Schwefelkohlenstoff sind kalt und heifs ohne Einwirkung. Beim Behandeln mit trockenem Benzol färbt sich der Stoff anfangs gelb, um schnell nachzudunkeln. Trockener Äther und trockener Alkohol zersetzen ihn unter Gasentwickelung, wobei sich unter dem Äther ein gelbes, in Wasser leicht lösliches Öl bildet. Beim Erhitzen mit Silicium, Kupfer, Blei auf einem Platinblech im einseitig geschlossenen Rohr konnte keine Reaktion beobachtet werden. Dagegen verflüchtigte sich Antimon schon bei schwachem Erwärmen damit; Natrium reagierte erst in der Wärme.

Um das Verhalten des Stoffes gegen Schwefel und Jod zu prüfen, wurde jedes der beiden Elemente im Platinschiffchen mit ihm gemischt und in einem evakuierten, gläsernen Knierohr, dessen einer Schenkel in flüssige Luft tauchte, bis zur vollständigen Sublimation erhitzt. Der gekühlte Schenkel wurde dann abgeschmolzen und unter Natronlauge geöffnet. Eine Reaktion, z. B. die Bildung eines Schwefelfluorids oder von Jodpentafluorid, liefs sich aber nicht nachweisen.

Bildung von Arsenpentafluorid: Besonders interessant ist das Verhalten des neuen Stoffes gegen Antimonpentafluorid. Dasselbe zeigt kalt keine Einwirkung, entwickelt bei schwachem Erwärmen jedoch ein unter -55^0 flüssiges Gas, das allein fünfwertiges Arsen und Fluor enthält, also Arsenpentafluorid ist. Gleichzeitig entsteht eine neue feste Verbindung von Antimonpentafluorid und Nitrosylfluorid, die unten näher beschrieben werden wird. Es ist dies eine neue interessante Bildungsweise des nicht eben leicht zugänglichen Arsenpentafluorids.

Analyse: Die quantitative Bestimmung des Stickoxyds geschah wie folgt:

In einem evakuierten WOHLschen Gaskolben[1] wurde eine abgewogene Substanzmenge mit ausgekochter, reinster Natronlauge zersetzt. Das entstandene Stickoxyd wurde nach den Angaben von WOHL[1] bestimmt und die klare Lösung, welche Fluor, Arsen, salpetrige Säure und Salpetersäure enthielt, quantitativ herausgespült, ohne dafs Luft mit dem Stickoxyd im Kolben in Berührung treten und es so in lösliches Stickstofftrioxyd verwandeln konnte. In der Lösung wurde die salpetrige Säure mit $^1/_{10}$-n. Permanganat titrimetrisch bestimmt. Der Gesamtgehalt an Stickoxyd ergab sich dann aus dem Stickoxyd, gemessen als salpetrige Säure, plus dem Stickoxyd, gemessen als Gas, plus dem Stickoxyd, das in der Lösung als Salpetersäure vorhanden war und sich nach der Gleichung $3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$ aus der Menge des gasförmig aufgetretenen Stickoxyds errechnen liefs.

Dafs wirklich aller Stickstoff nur in dreiwertiger Form vorlag und der Zerfall der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickoxyd unserer Annahme entsprechend erfolgte, bestätigte noch eine Kontrollbestimmung des Stickoxydgehaltes der Lösung nach der SCHLÖSINGschen Methode durch Auskochen mit einer salzsauren Ferrochloridlösung. Der für diese Bestimmung nötige luftfreie Raum wurde nicht durch vorheriges Auskochen, sondern durch Evakuieren der Gefäfse an der Quecksilberluftpumpe hergestellt.

Auffallend war das Verhalten des Arsens und des Fluors. Während es bei der Analyse des reinen Arsenpentafluorids keine besonderen Schwierigkeiten gemacht hatte, Arsen und Fluor nach bekannten Methoden zu bestimmen, wollte dies bei der neuen Substanz durchaus nicht gelingen. So lange Stickoxyde in der Lösung waren, liefsen sich weder das Arsen noch das Fluor quantitativ ermitteln. Die bekannten Methoden zur Bestimmung des Arsens: Fällung als Arsenpentasulfid, Destillation nach PILOTY und STOCK,[2] Destillation nach ROHMER[3] versagten. Ebensowenig gelang es, das Arsen durch gleichzeitige Wirkung von Jodwasserstoff und schweflige Säure, naszierenden Wasserstoff, Hydrazinsulfat oder Hydroxylamin vollständig zu reduzieren. Wir fanden bei Verwendung dieser Reduktionsmittel stets nur etwa den dritten Teil des in Wirklichkeit vorhandenen Arsens und sahen uns deshalb gezwungen, zu einem

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 3493.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30** (1897), 1649.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 33.



besonders energischen Reduktionsmittel zu greifen, als welches sich metallisches Natrium erwies.

Der Verlauf der Analyse gestaltete sich dann folgendermaſsen: Ein abgemessener Teil der wie oben angegeben bereiteten Lösung wurde in einer Platinschale eingedampft; der trockene Rückstand wurde quantitativ aus der Schale entfernt und in einem 15 cm langen, schwer schmelzbaren Reagensglase mit kleinen Stücken Natrium gemengt. Durch vorsichtiges Erwärmen wurde das Natrium zum Schmelzen gebracht, worauf eine Reaktion eintrat, die sich unter Erglühen durch die ganze Masse zog. Das noch heiſse Rohr wurde durch Eintauchen in kaltes Wasser zersprengt. Es entstand so eine alkalische Lösung, die nach kurzem Stehen in der Wärme zur Lösung des ausgeschiedenen Arsens mit Chlor behandelt wurde. Sobald alles Arsen gelöst war, was sehr schnell ging, wurde die Lösung salzsauer gemacht und am Rückfluſskühler unter Durchleiten von Kohlensäure zur Entfernung des Chlors gekocht. Die dann von den Glassplittern abfiltrierte Lösung wurde zur Fällung des Arsens als Arsenpentasulfid in bekannter Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus dem Sulfidfiltrat wurde der Schwefelwasserstoff am Rückfluſskühler unter Durchleiten von Kohlensäure ausgekocht, worauf die durch Einwirkung von Fluſssäure auf das Glas entstandene Kieselfluſssäure nach bekannter Vorschrift zersetzt und die dabei gefällte Kieselsäure abfiltriert wurde. In diesem Filtrate konnte dann das Fluor nach den Angaben von Treadwell und Koch als Calciumfluorid bestimmt werden.

Die Zahlen, welche durch die Analyse ermittelt wurden, stimmen hinreichend gut auf das Verhältnis NO : 6 F : As oder $NOF = AsF_5$. Bei der Bewertung der Analysenzahlen ist in Betracht zu ziehen, daſs es sich um einen an der Luft leicht zersetzlichen Stoff handelt, dessen einzelne Bestandteile viele, sonst nach Möglichkeit gemiedene Manipulationen zu ihrer Bestimmung erforderten.

Substanz = 0.5715 g

Gas im Kolben	=	0.02292 g NO
Berechnet HNO_3	=	0.01146 g NO
29.3 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$	=	0.04397 g NO
Summe	=	0.07835 g NO

d. h. gefunden 13.7 % NO

Substanz = 0.5715 g

Gas im Kolben	= 0.02292 g NO
Nach SCHLÖSING bestimmt HNO_2 und HNO_3	= 0.05507 g NO
Summe	= 0.07799 g NO

d. h. gefunden 13.65 % NO

Substanz = 0.7377 g

Gas im Kolben	= 0.02375 g NO
Berechnet HNO_3	= 0.01188 g NO
42.25 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ . . .	= 0.06346 g NO
Summe	= 0.09909 g NO

d. h. gefunden 13.43 % NO

Substanz = 0.5811 g

Gas im Kolben	= 0.02057 g NO
Berechnet HNO_3	= 0.01029 g NO
30.51 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ . . .	= 0.04582 g NO
Summe	= 0.07668 g NO

d. h. gefunden 13.1 % NO
Berechnet = 13.7 % NO

Subst. 0.2307 g	Substanz 0.2307 g	Subst. 0.1475 g
As_2S_5 = 0.1578 g	As_2S_3 = 0.1016 g; As_2S_5 = 0.0319 g	As_2S_5 = 0.1019 g
Gef. 33.07 %	Gef. 33.51 %	Gef. 33.4 %

Berechnet = 34.19 % As

Substanz 0.2307 g	Substanz 0.1475 g
CaF_2 = 0.2389 g	CaF_2 = 0.1541 g
Gef. 50.44 %	Gef. 50.9 %

Berechnet = 52.11 % F

Das Antimonpentafluorid-Nitrosylfluorid $SbF_5.NOF$ entsteht, wie schon bemerkt, bei der Umsetzung der vorher beschriebenen Verbindung mit Antimonpentafluorid; dessen Reindarstellung machte einige Schwierigkeiten. Sie gelang schliefslich nach den beiden folgenden Verfahren, deren zweites nicht einmal den Besitz von reinem Antimonpentafluorid und kostspieligen Platinapparaten voraussetzt.

Erstes Verfahren: In der schon oben beschriebenen Apparatur wird in ca. 7 Stunden aus 17 g Nitrosylchlorid und 30 g Flu

silber Nitrosylfluorid erzeugt und dieses über 4.5 g reinem Antimonpentafluorid in dem Platinfingertiegel kondensiert, der vermittels zweier Kupferrohre und eines Bleistopfens an die übrige Apparatur angeschlossen ist und sich in einer Kohlensäurekältemischung befindet. Ohne die Apparatur zu öffnen, entfernt man dann die Kältemischung und beobachtet nun bald eine stürmische Reaktion, bei der ein Teil des unveränderten Nitrosylchlorids verdampft. Um letzteres völlig zu verjagen, erwärmt man schliefslich noch auf 100° unter gleichzeitigem Durchleiten von trockener Kohlensäure, bis letztere nicht mehr stechend riecht.

Im Tiegel hinterbleibt dann das reinweifse, kleinkrystallinische, lockere Antimonpentafluorid-Nitrosylfluorid in einer Ausbeute von ca. 5.2 g.

Zweites Verfahren: An Stelle des reinen kostbaren Antimonpentafluorids kann man auch Verbindungen dieses Stoffes mit Antimonpentachlorid verwenden, welche sich aus Antimontrifluorid und flüssigem Chlor in Glasapparaten leicht bereiten lassen. Sie haben vor dem reinen Antimonpentafluorid noch den Vorzug, bei Zimmertemperatur fest und leicht dosierbar zu sein. Man erhält eine solche Verbindung etwa der Zusammensetzung $(SbF_5)_2SbCl_5$ am einfachsten wie folgt:[1]

Über 50 g frisch destilliertem Antimontrifluorid verdichtet man in einer durch feste Kohlensäure gekühlten Filtrierschiefsröhre etwa 30 ccm Chlor, d. h. die etwa dreifache Menge der Theorie, bringt in deren Mitte trockenen Asbest und schmilzt dann zu. Das Rohr wird nun in ein verschraubbares Eisenrohr verpackt, bei 40—60° in einem Schüttelschiefsofen etwa 24 Stunden lang bewegt, bis sich das feste Trifluorid in eine leicht gelbgefärbte Flüssigkeit verwandelt hat, welche, in dem überschüssigen Chlor nur wenig löslich, ihres hohen spezifischen Gewichtes wegen unter diesem eine besondere Schicht bildet. Diese bringt man durch Abkühlen des Rohres auf 10—15° zum Erstarren und filtriert dann die Mutterlauge von den Krystallen durch den Asbest hindurch ab,[2] indem man die Röhre wendet. Zur Reinigung destilliert man 2—3 mal etwas flüssiges Chlor aus der Mutterlauge durch Einstellen des unteren Rohrteiles

[1] Wir werden auf die Natur dieser Verbindungen erst später zurückkommen, da unsere diesbezügliche Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

[2] Sollte sich der Asbest hierbei verstopfen, so erwärmt man die Röhre an der den Asbest enthaltenden Verdickung durch Umlegen von heifsen Filtrierpapierstreifen.

in ca. 30° heifses Wasser in den die Krystalle enthaltenden, am besten durch eine Kältemischung zu kühlenden, oberen Teil der Röhre und läfst danach die Waschflüssigkeit durch Kühlen des unteren und Erwärmen des oberen Teiles (höchstens Zimmertemperatur) wieder zurücklaufen. Schliefslich wird der untere Teil des Rohres in fester Kohlensäure, noch besser in flüssiger Luft, abgekühlt und durch Absprengen unter dem Asbestfilter entfernt; das Chlorofluorid in dem oberen Teil kommt an die Luftpumpe und wird durch Evakuieren des Rohres von jeder Spur noch anhaftenden Chlors befreit.

So erhält man ca. 50 g völlig weifses und trockenes Chlorofluorid mit etwa 20—27 % Chlorgehalt, entsprechend 75 bis 60 Molprozenten Antimonpentafluorid; in der Mutterlauge verbleiben ca. 20 g eines bei Zimmertemperatur nur teilweise erstarrenden Produktes mit etwa 37 % Chlor oder etwa 20 Molprozenten Antimonpentafluorid. Der Antimonpentafluoridgehalt des festen Chlorofluorids ist um so höher, je mehr flüssiges Chlor bei der Darstellung zur Verwendung kam und je öfter ausgewaschen wurde.[1] Das neue Chlorofluorid schmilzt nach vorausgehendem Sintern bei 50—60° und ist äufserst hygroskopisch, wird daher am besten bis zum Gebrauch in zugeschmolzenen trockenen Präparatengläsern aufbewahrt.

Um von dieser Verbindung ausgehend die Nitrosylfluoridverbindung zu erhalten, bringt man etwa 10 g des Chlorofluorids in ein Filtrierschiefsrohr, das in einer Kältemischung aus Kohlensäure-Alkohol gekühlt wird und giefst dazu ca. 15 g reines, vor allem völlig salpetersäurefreies, ebenfalls gekühltes Nitrosylchlorid. Es tritt dann beim Auftauen eine lebhafte Reaktion ein, bei der leicht ein Teil des Nitrosylchlorids verdampft. Nach Einbringen des zuvor ausgeglühten Asbestes in die Rohrmitte wird das Rohr zugeschmolzen, auf Zimmertemperatur gebracht, während 1—2 Stunden öfters umgeschüttelt und dann umgedreht, so dafs das gebildete, im überschüssigen Nitrosylchlorid und Antimonpentachlorid nur sehr wenig lösliche Doppelfluorid auf dem Asbestfilter bleibt.

Durch abwechselndes Erwärmen des unteren Teiles des Schiefsrohres auf ca. 35° und Abkühlen des oberen auf ca. — 15° resp. umgekehrt, wird das Fluorid mit dem überschüssigen Nitrosylchlorid etwa 10 mal ausgewaschen und ist dann rein.

---

[1] Wir verzichten mit Rücksicht auf den beschränkten Raum hier [illegible] Wiedergabe der vielen an diesen Substanzen ausgeführten Analysen.

Das Antimonpentachlorid bleibt in der Mutterlauge und ist darin mit dem Nitrosylchlorid gleichfalls zu einer Doppelverbindung vereinigt.

Wenn es sich um die Gewinnung eines weniger reinen Produktes handelt, so läfst sich die Verwendung eines Filtrierschiefsrohres umgehen, indem man die Reaktionsprodukte aus Nitrosylchlorid und Antimonchlorofluorid, ohne sie aus dem Schiefsrohr herauszunehmen durch Sublimation voneinander trennt.

Zu dem Zweck wird das Reaktionsgemisch, natürlich unter Ausschlufs jeglicher Luftfeuchtigkeit, zunächst auf ca. 100° erhitzt, um das überschüssige Nitrosylchlorid zu entfernen; dann wird, während gleichzeitig auf 1—3 mm evakuiert wird, die Temperatur allmählich auf 180—200° gesteigert und ca. 6 Stunden aufrecht erhalten. Hierbei sublimieren aus 15 g Chlorofluorid ca. 8 g gelber Antimonpentachloridverbindungen[1] ab, während im Rückstand etwa 7.5 g rein weifse Nitrosylfluoridverbindung hinterbleiben; sie besteht daraus zu etwa 90% und enthält daneben noch 1—1 $^1/_2$ % Cl und etwas Sauerstoff, entsprechend etwa 10% Antimonpentoxyd + Antimonpentachlorid bzw. Oxychlorid. Erhitzt man stärker, so läfst sich zwar alles Chlor aus dem Rückstand entfernen, es findet aber gleichzeitig eine nicht unbeträchtliche, niemals völlig zu vermeidende Umsetzung des Reaktionsgemisches mit dem Glas statt, die sich im erhöhten Sauerstoffgehalt des Endproduktes bemerkbar macht.

Eigenschaften: Die Verbindung besteht aus einer lockeren Masse weifser feiner Nädelchen, die erst unterhalb Rotglut schmelzen und sublimieren, jedoch ohne sich zu zersetzen, und beim Abkühlen wieder zu einer farblosen, durchscheinenden, krystallinen Masse erstarren.

(Der Versuch wurde in einem einseitig geschlossenen, evakuierten und in einer Porzellanröhre allmählich auf Rotglut erhitzten Platinrohr ausgeführt; es entwichen trotz 1 $^1/_2$ stündiger Dauer des Versuchs nur sehr geringe Mengen Nitrosylfluorid und Stickoxyde, auch war die Menge des dabei auftretenden Sublimats im Vergleich zur angewandten Substanzmenge sehr gering, der Rückstand wurde

[1] Unseren Analysen zufolge handelt es sich hier um die gelbgefärbten Verbindungen $(SbCl_5)_2 \cdot 5\,NOCl$ und $(SbCl_5)_2NO$, deren zweite aus der ersten bei der Sublimation im Vakuum, offenbar unter Verlust von Chlor, hervorgeht; denn schon nach 4—5 maliger Sublimation liefs sich in den Sublimaten ein Gehalt an der ersten Verbindung durch unsere analytischen Daten mit Sicherheit nicht mehr nachweisen.

analysiert und ergab wieder die Zusammensetzung der Ausgangssubstanz.)

Das Antimonpentafluorid-Nitrosylfluorid ist wie die entsprechende Verbindung des Arsenpentafluorids aufserordentlich hygroskopisch und löst sich in Wasser unter Bildung von salpetriger Säure bzw. Salpetersäure und Stickoxyd mit blauer, resp. grüner Farbe auf, die auf Zusatz von mehr Wasser oder beim Stehen wieder verschwindet.

In Nitrosylchlorid ist die Doppelverbindung nur wenig löslich, desgleichen auch in Siliciumtetrachlorid, Phosphortrichlorid, Arsentrichlorid, Sulfurylchlorid, Thionylchlorid; dagegen reagiert sie mit Arsentrifluorid schon bei geringem Erwärmen unter Entwickelung von Stickoxyd und Bildung von Arsenpentafluorid, welch letzteres aber im überschüssigen Arsentrifluorid gelöst bleibt. Es ist nicht unmöglich, dafs sich auf diese Reaktion ein neues Verfahren zur Darstellung von Arsenpentafluorid gründen läfst.

In flüssigem Ammoniak löst sich die Substanz unter lebhafter Reaktion und Ausscheidung von Ammoniumchlorid.

Mit Alkohol tritt unter lebhafter Reaktion und Bildung u. a. von Salpetrigsäureester Lösung ein, mit Äther bildet sich u. a. eine leicht flüchtige Verbindung. Benzol reagiert erst beim Erwärmen, sich und die Substanz dabei dunkel färbend.

Bildung von Nitrosylfluorid: Erhitzt man die Nitrosylfluoridverbindung in einem evakuierten, einerseits mit einer in flüssiger Luft gekühlten Glasvorlage verbundenen, andererseits geschlossenen und durch ein Porzellanrohr vor direkter Berührung mit der Flamme geschützten Platinrohr mit $1^1/_2$ Mol. frisch geglühtem und gepulvertem Kaliumfluorid langsam innerhalb 4—5 Stunden auf ca. 320°, so entsteht neben einer Verbindung von Antimonpentafluorid mit Kaliumfluorid fast ausschliefslich Nitrosylfluorid, das sich in der Vorlage als weifses, durch etwas Stickstofftrioxyd teilweise etwas blaugefärbtes Kondensat niederschlägt. Dasselbe wurde fraktioniert und durch seinen Schmelzpunkt (— 134°) und Siedepunkt (— 57°) und eine Analyse charakterisiert. Letztere[1] ergab das Atomverhältnis NO : F = 1 : 1.006.

Analytisches: Zur Bestimmung von Antimon und Fluor wurde die Substanz in einem verschlossenen Mefskolben in Wasser gelöst, ein abgemessener Teil davon in reichlich überschüssige Schwefelammoniumlösung eingegossen und mit dieser bis zum Kochen erhitzt; durch Zusatz von kochender Calciumchlorid- und Ammoniumcarbonat-

[1] Nach *Z. anorg. Chem.* **47**, 198 ausgeführt.

lösung, Stehenlassen für 12 Stunden, wiederholtes Dekantieren des Niederschlages und Weiterverarbeiten des letzteren in üblicher Weise wurde darin zunächst das Fluor als Calciumfluorid bestimmt, dann in dem Filtrat davon das Antimon durch Fällen desselben mit Salzsäure als Pentasulfid und Überführen in Trisulfid. Zur Kontrolle wurde das Antimon in einer zweiten Probe meist auch noch elektrolytisch niedergeschlagen.

Den Stickoxydgehalt ermittelten wir nach der SCHLÖSINGschen Methode mit der Abänderung, dafs die absolut trockene Apparatur nach Einbringen der Substanz erst vollkommen evakuiert wurde, ehe die Ferrochloridsalzsäurelösung zugelassen wurde.

Präparate aus Antimonpentafluorid und Nitrosylfluorid. 0.3125 g Substanz: 0.2696 g CaF_2; 0.2163 g Substanz: 0.1855 g CaF_2; 0.2702 g Substanz: 0.1263 g Sb; 0.4490 g Substanz: 41 ccm NO, 17° C, 760.2 mm B.; 0.9898 g Substanz: 88.2 ccm NO, 17.5° C, 753.2 mm B.

Ber. für $SbF_5.NOF$:	43.14 % F	45.48 % Sb	11.37 % NO
Gef. für $SbF_5.NOF$:	42.03 41.79 % F	46.74 % Sb	10.93 11.07 % NO

Präparate aus Antimonchlorofluorid und Nitrosylchlorid. 0.5586 g Substanz: 0.4826 g CaF_2; 0.1588 g Substanz: 0.0740 g Sb; 0.2960 g Substanz: 0.2574 g CaF_2 und 0.1371 g Sb und 0.0010 g AgCl; 0.9836 g Substanz: 87.9 ccm, 20° C, 763.6 mm B.

Ber. für $SbF_5.NOF$:	43.14 % F	45.48 % Sb	11.37 % NO
Gef. für $SbF_5.NOF$:	42.10 42.37 % F	46.6 46.32 % Sb	10.96 % NO

und aufserdem 0.17 % Cl.

Die Abweichung der gefundenen Werte von den für die reine Substanz theoretisch berechneten ist auf einen geringen, nicht leicht gänzlich zu vermeidenden Gehalt der Substanz an Antimonpentoxyd zurückzuführen.

Zusammenfassung.

In den beiden Verbindungen $AsF_5.NOF$ und $SbF_5.NOF$ sind zum ersten Male Verbindungen von Fluoriden elektronegativerer Elemente untereinander beobachtet worden.

Deren Darstellung setzt weder den Besitz reinen Arsenpentafluorids noch denjenigen reinen Antimonpentafluorids voraus, läfst sich vielmehr einerseits aus Arsentrifluorid und Nitrosylfluorid, andererseits aus Antimonchlorofluorid und Nitrosylchlorid erreichen.

Die neuen Verbindungen zeigen gegenüber ähnlich zusammengesetzten komplexen Chloriden oder Bromiden eine bemerkenswert grofse Beständigkeit beim Erhitzen, und gegenüber den reinen sie bildenden Komponenten eine auffallende Reaktionsträgheit.

Die Umsetzung der Arsenverbindung mit Antimonpentafluorid und diejenige der Antimonverbindung mit Arsentrifluorid führt zur Bildung von Arsenpentafluorid, das im ersten Fall leicht rein gewonnen werden kann.

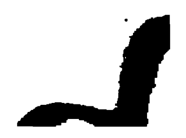
Beim Erhitzen der Antimonverbindung mit Kaliumfluorid entsteht neben einem Komplexsalz aus Antimonpentafluorid und Kaliumfluorid Nitrosylfluorid.

Zur Analyse der neuen Verbindungen werden besondere Methoden mitgeteilt.

Für die Darstellung des noch unbekannten Antimonchlorofluorids, etwa der Zusammensetzung $(SbF_5)_3 SbCl_5$, aus Antimontrifluorid und Chlor wird eine Vorschrift gegeben.

Danzig, Anorganisches u. elektrochem. Laboratorium d. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Mai 1908.



Über die Existenz von Verbindungen des Schwefels mit Jod.

Von

FRITZ EPHRAIM.

Mit 3 Figuren im Text.

In einer kürzlich erschienenen Untersuchung von SMITH und CARSON[1] über amorphen Schwefel wurde beiläufig auch die Frage nach der Existenz von Jod-Schwefel-Verbindungen durch Ermittelung der Erstarrungspunkte von Gemischen beider Elemente in negativem Sinne entschieden. Die Existenz derartiger Verbindungen ist vielfach umstritten. Eine gröfsere Reihe solcher angeblicher chemischer Individuen finden sich in der Literatur beschrieben, denen die Zusammensetzung S_2J_2, S_3J_2, SJ_6 u. a. m. zugeschrieben wird und die teils durch Zusammenschmelzen der Komponenten, teils durch Krystallisierenlassen der Komponenten aus Schwefelkohlenstoff, teils durch andere Reaktionen, wie Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Chlorjod in Jodkaliumlösung oder Umsetzung von Chlorschwefel mit Jodäthyl erhalten worden sind. Bereits LINEBARGER[2] hatte die Frage nach der Existenz solcher Verbindungen auf physikalisch-chemischem Wege zu lösen versucht. Er kommt zu dem Schlufs, dafs in der Tat Verbindungen, oder wenigstens eine Verbindung, S_2J_2, existieren. BOULOUCH[3] war dagegen zu der entgegengesetzten Schlufsfolgerung gelangt, und SMITH und CARSON bestätigen die Resultate BOULOUCHs.

Noch vor dem Erscheinen der SMITH-CARSONschen Arbeit war die vorliegende Untersuchung abgeschlossen. Durch den ersten Teil derselben werden die Beobachtungen dieser Forscher in allen wesentlichen Punkten bestätigt, so dafs eine kurze Wiedergabe meiner Resultate genügen wird. Die experimentellen Daten, welche nicht unwesentlich ausführlicher sind als diejenigen der genannten Autoren mögen jedoch tabellarisch und in Kurvenform wiedergegeben werden,

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **61**, 200.
[2] *Am. Chem. Journ.* **17** (1895), 33.
[3] *Compt. rend.* **136** (1903), 577.

denn die Zahl der Stimmen, welche sich bisher für die Existenz von Jod-Schwefel-Verbindungen erhob, ist eine ziemlich grofse. — In den Abschnitten II. und III. ist dann noch die Frage nach der Existenz derartiger Verbindungen in Lösungen und in Form von Doppelverbindungen in negativem Sinne entschieden.

I. Die Abkühlungsgeschwindigkeit geschmolzener Jod-Schwefelgemische.

Die bei der Aufnahme der Abkühlungskurven beobachteten Knick- oder Haltepunkte sind in der folgenden Tabelle vereinigt:

Gewichtsprozent		Molekularprozent		Erster Haltepunkt	Dauer d. eutekt. Krystallisation bei 65.6° in Min.
Schwefel	Jod	Schwefel	Jod		
—	100	—	100	112.8	—
2.8	97.2	10.4	89.6	111.2	—
4.2	95.8	14.9	85.1	108.6	—
6.1	93.9	18.9	81.1	107.5	—
8.4	91.6	26.7	73.3	105.0	Andeutung?
10.7	89.3	32.2	67.8	103.0	3
13.2	86.8	37.6	62.4	101.2	5.5
15.3	84.7	41.8	58.2	100.0	8.25
17.0	83.0	44.9	55.1	99.1	9.0
19.5	80.5	49.0	51.0	96.2	9.75
21.4	78.6	51.9	48.1	94.2	11.75
23.2	76.8	54.6	45.5	92.5	12.5
25.1	74.9	57.1	42.9	91.6	13.0
27.1	72.9	60.0	40.0	89.2	13.25
30.8	69.2	63.9	36.1	unscharf	14.0
35.2	64.8	68.4	31.6	82.1	15.25
36.6	63.4	70.6	30.4	80.3	15.25
37.4	62.6	71.5	28.5	79 (?) unscharf	15.50
41.1	58.9	73.5	26.5	74.0	15.8
44.5	55.5	76.1	23.9	71.5	16.0
48.5	51.5	78.9	21.1	ca. 68	16.5
52.3	47.7	81.3	18.7	nicht mehr bemerkl.	17.0
55.7	44.3	83.3	16.7	67.2	15.25
63.4	36.6	87.3	12.7	74.3	13.25
65.4	34.6	88.3	11.7	77.0	12.50
70.3	29.7	90.4	9.6	80.4	10.25
75.2	24.8	92.3	7.7	86.0	8
78.8	21.2	93.7	6.3	89.7	6
87.3	12.7	99.0	1.0	97.9	2.50
100.0	—	100.0	—	115.7	—

Diese Punkte sind in folgenden Kurven vereinigt:

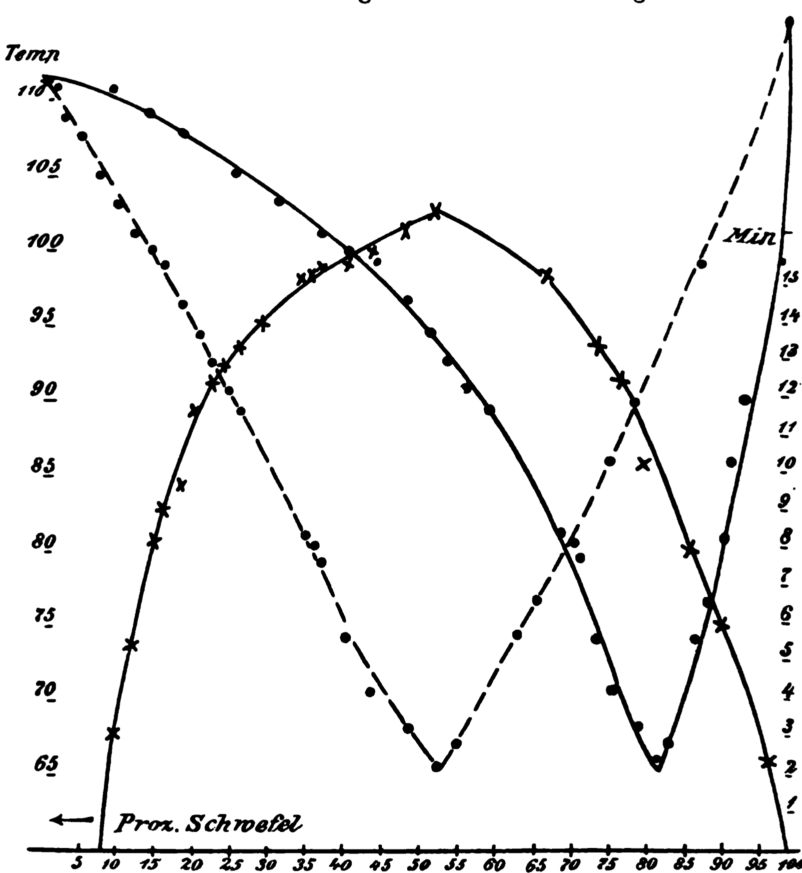


Fig. 1.

Die gestrichelte Kurve bezieht sich auf die Gewichtsprozente, die ausgezogene auf die Molekularprozente, wobei das Schwefelmolekül als S_2 angenommen wurde. Die Kurve, welche die Kreuze verbindet, drückt die Dauer der eutektischen Krystallisation aus. Aus diesen Kurven geht nun folgendes hervor:

Eine Verbindung zwischen Schwefel und Jod bildet sich beim Zusammenschmelzen nicht. Jod vermag etwa 7—8 % Schwefel aufzunehmen, indem sich Mischkrystalle bilden, Schwefel dagegen scheint auch mit sehr geringen Mengen Jod keine Mischkrystalle zu bilden. Smith und Carson geben an, daſs Jod und Schwefel überhaupt keine Mischkrystalle bilden. Sie haben jedoch die Dauer der

eutektischen Krystallisation nicht bestimmt, welche in diesem Falle allein die Existenz der nicht sehr umfangreichen Mischungsreihe nachzuweisen gestattet.

Das Eutektikum der Jod-Schwefel-Mischung liegt bei einem Gewichtsprozentgehalt von etwa 52.3 % Schwefel, entsprechend einem Molekularprozentgehalt von 81.3 % S_2. Boulouch fand die Zusammensetzung der eutektischen Mischung zu 54.3 Teilen Schwefel und 45.7 Teilen Jod; Smith und Carson bestimmten sie zu 51.1 Teilen Schwefel und 48.9 Teilen Jod. Der obige Wert liegt also zwischen beiden. Den Schmelzpunkt der eutektischen Mischung fand Boulouch zu 65.5°, Smith und Carson zu 65.6°, Verfasser zu 65.7°; die geringen Differenzen sind wohl auf Verschiedenheiten in der Reinheit der angewandten Materialien zurückzuführen. — Schwefel und Jod haben eine Schmelztemperatur, welche nur wenige Grade auseinanderliegt; im allgemeinen liegt in diesem Falle das Eutektikum bei einem Molekularprozentgehalt von ungefähr 50 % der Einzelbestandteile.[1] Die hier scheinbar vorliegende Ausnahme erklärt sich jedoch sehr leicht, wenn man den Molekularprozentgehalt der Schmelzen nicht für S_2, sondern für S_8 berechnet, wozu man zweifellos berechtigt ist, da nach vielen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden[2] (vgl. auch unten) das Molekulargewicht des Schwefels bei mäfsiger Temperatur zu S_8 gefunden wurde. Unter dieser Voraussetzung mufste das Eutektikum der Jod-Schwefelmischung bei einem Molekularprozentgehalt von 52.0 % Schwefel liegen, so dafs sich zwischen Versuch und Theorie gute Übereinstimmung feststellen läfst. Fast könnte man dieselbe für einen neuen Beweis auffassen, dafs das Molekulargewicht des Schwefels wirklich S_8 ist. — Hinzugefügt mag noch werden, dafs die angeführten Werte für die Dauer der eutektischen Krystallisation keine absoluten sind. Infolge des Rührens mit dem Thermometer legte sich nämlich die halberstarrte Schmelze an die Wand des Abkühlungsgefäfses an, während in der Mitte derselben ein Hohlraum entstand. Daher war die Oberfläche der erstarrenden Schmelze bei den verschiedenen Versuchen verschieden grofs, also auch ihr Ausstrahlungsvermögen für Wärme ein verschiedenes. Dennoch werden die hierdurch verursachten Fehler verhältnismäfsig geringfügig sein, da durch die Gröfse des Paraffinheizbades ein so geringer Temperaturunterschied zwischen dem sich allmählich weiter abkühlenden Paraffin und der Schmelze gewährleistet wurde, dafs

[1] Küster, Lehrbuch der allgem. Chemie, S. 392.
[2] Literatur vergl. Gmelin-Kraut, 7. Aufl., Bd. I, 1, S. 372 f.

die erhaltenen, wenn auch relativen Resultate für die Abkühlungsdauer, den absoluten jedenfalls recht nahe kommen. Auch der Einfluſs der angewandten Substanzmenge des Jod-Schwefelgemisches auf die Dauer der Erstarrung erwies sich, wie besondere Versuche zeigten, verhältnismäſsig sehr gering; trotzdem wurde natürlich mit möglichst gleichen Mengen gearbeitet. — Die beobachteten Unterkühlungen vor der Krystallisation betrugen beim Eutektikum zwei bis drei Grade, beim Punkte des ersten Auftretens von Krystallen waren sie wesentlich geringer.

Linebarger war, wie erwähnt, durch seine Versuche zu durchaus anderen Resultaten geführt worden. Er hatte nicht die Erstarrungskurve des Gemisches, sondern die Schmelzkurve untersucht und für dieselbe folgende Gestalt gefunden:

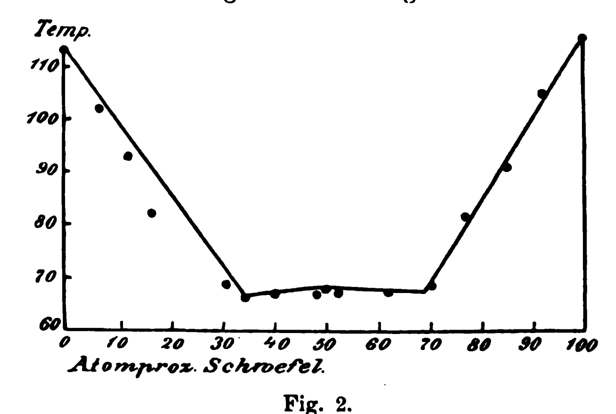


Fig. 2.

Ich führe hier die Zahlen an, welche ihn zur Annahme eines Schmelzpunktmaximums bei 50 Atomprozent Schwefel und zur Feststellung einer Verbindung S_2J_2 bewogen:

Atomprozent S:	31.03	34.22	41.09	48.92	50.00	51.10	54.51	63.13	69.72
Schmelzpunkt:	67.5	65.3	66.0	66.1	66.2	66.2	66.0	66.1	67.6

Es würde hiernach ein merkwürdig abgeflachtes Eutektikum zwischen der Verbindung S_2J_2 und ihren Komponenten vorliegen, etwa ein solches, wie es Kremann[1] für Verbindungen konstatierte, welche beim Schmelzen dissoziieren, wobei die Dissoziationsprodukte schmelzpunktserniedrigend wirken.

Aber diese Vermutung ist ganz unnötig und die Zahlenwerte Linebargers wollen überhaupt nichts besagen. Denn wenn man

[1] Kremann, *Ber. Wien. Akad.* 113 (1904), 905; *Monatsh.* 25, 15.

nur den Schmelzpunkt und nicht die ganze Erwärmungskurve des Gemisches in ihrer Abhängigkeit von der Zeit feststellt, so wird man überall, wo bereits eine gröfsere Menge des Eutektikums vorhanden ist, den (teilweisen) „Schmelzpunkt" mit demjenigen des Eutektikums identisch finden. Daher kommt es, dafs der Schmelzpunkt bei LINEBARGERS Versuchen in so weiten Grenzen nur so wenig differierte. Natürlich erklärt sich auch so die Beobachtung LINEBARGERS, dafs bei einem Gehalt der Schmelze an mehr als 70 % oder weniger als 30 % Schwefel, überhaupt kein scharfes Schmelzen eintritt: es schmilzt eben das vorhandene Eutektikum zuerst und dann der Rest. Nicht unerwähnt mag bleiben, dafs GROSOURDY[1] für seine „Verbindung" S_3J_2, welche er durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorjod in Jodkaliumlösung darstellte, den Schmelzpunkt 66° angibt. Dieser ist selbstverständlich auch nichts anderes, als derjenige der eutektischen Mischung. Dafs dieses S_3J_2 beim Behandeln mit Kalilauge eine geringe Menge Thiosulfat zu bilden vermag, wie MAC IVOR[2] beobachtete, ist wohl gleichfalls kein Beweis für das Vorliegen einer chemischen Verbindung; eine solche würde, wenn sie einheitlich wäre, auch gröfsere Mengen eines Reaktionsproduktes liefern können, nicht nur geringe Quantitäten. Aufserdem reagiert bekanntlich fein verteilter Schwefel mit Kalilauge gar nicht schwierig unter Bildung von Thiosulfat. MAC IVOR bestreitet übrigens gleichfalls die Existenz einer Verbindung S_2J_2 und zwar auf Grund von Löslichkeitsversuchen. Solche allein sind jedoch kaum mafsgebend, denn bei der Lösung der Substanz kann sehr wohl gleichzeitig Zersetzung eintreten.

Unter den beschriebenen Verhältnissen läfst sich also jedenfalls keine Verbindung zwischen Schwefel und Jod herstellen. Mehrfach ist aber beobachtet worden, dafs z. B. bei Metallegierungen eine Vereinigung der Elemente erst weit oberhalb ihres Schmelzpunktes vor sich geht.[3] In der Literatur schien sich eine Andeutung zu finden, dafs dies auch bei Schwefel und Jod der Fall sein könne. PRUNIER[4] fand nämlich, dafs ein im geschlossenen Rohr auf 200° erhitztes Jod-Schwefelgemenge etwas andere Eigenschaften besitzt, als ein nicht so hoch erhitzt gewesenes. Es läfst sich aus ihm ein

---

[1] *J. Chim. méd.* 9, 429.

[2] MAC IVOR, *Chem. News* 86 (1902), 5.

[3] Z. B.: TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 53, für Aluminium und Antimon.

[4] PRUNIER, *J. Pharm. Chim.* [6] 9 (1899), 421.



Bestandteil isolieren, welcher das Jod in ein wenig festerer Bindung enthalten soll, da er von Lösungsmitteln nicht ganz so schnell angegriffen wird, als die gewöhnliche Jod-Schwefelschmelze. Aber dieser Bestandteil beträgt nur Bruchteile eines Prozentes, und wenn wirklich bei der erwähnten Temperatur eine chemische Bindung vor sich gehen sollte, so könnte man wohl annehmen, dafs sie sich nicht in so engen Grenzen hielte. Daher hat auch bereits MAIER[1] geglaubt, in dem Produkt von PRUNIER nichts anderes sehen zu dürfen, als die gewöhnliche Jod-Schwefelschmelze, von der nur einzelne Teile schwerer angreifbar waren, weil sie sich mit einer Hülle von Schwefel bedeckt hatten. Diese Ansicht ist wohl zu billigen, und es ist kaum daran zu zweifeln, dafs durch Zusammenschmelzen dieser beiden Elemente eine Verbindung nicht entsteht.

II. Die Siedepunktserhöhung von Jod-Schwefel-Lösungen.

Die Resultate des vorigen Abschnittes zeigen, dafs Verbindungen von Jod und Schwefel in Schmelzen zwischen ca. 60 und 120° nicht existieren. Häufig ist es aber der Fall, dafs Verbindungen, welche in reinem Zustande nicht existenzfähig sind, in verdünnten Lösungen nachgewiesen werden können. Die Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung oder durch Gefrierpunktserniedrigung ist bereits wiederholt dazu benutzt worden, solche Verbindungen nachzuweisen. Fügt man z. B. zu einer Lösung von Kaliumjodid in Wasser Jod hinzu, so ändert sich der Gefrierpunkt der Lösung nicht, wenigstens so lange der Jodzusatz in bestimmten Grenzen bleibt, da sich die Jodmoleküle an die KJ-Moleküle addieren, so dafs die Gesamtzahl der in der Lösung vorhandenen Moleküle trotz des Jodzusatzes unverändert bleibt.[2] Das Gleichbleiben des Siedepunktes bedeutet also in diesem Falle, dafs eine Verbindung von Jod und Kaliumjodid in Lösung existiert.

Nicht ganz analog liegen die Verhältnisse in unserem Falle. Da nämlich das Schwefelmolekül in Lösung aus einer gröfseren Reihe von Atomen zusammengesetzt ist, so würde, falls beim Eintragen von Jod in eine Schwefellösung eine Verbindung entsteht, dieses hochatomige Schwefelmolekül jedenfalls gespalten werden, es würde also trotz der Bildung einer Verbindung die Anzahl der

[1] In dem Ref. über PRUNIERS Arbeit, *Jahresberichte* **1899**, 418.

[2] Z. B.: LE BLANC und NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 401.

Moleküle verändert werden und zwar wachsen. Eine einfache Überlegung zeigt jedoch, daſs man trotzdem die Existenz oder Nichtexistenz einer solchen Verbindung erkennen kann. Von Bestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung muſste abgesehen werden, da das Molekulargewicht nach dieser Methode gewisse Abweichungen zu zeigen scheint.[1] Die Siedemethode in Schwefelkohlenstoff führte jedoch mehrere Forscher zu dem Werte S_8 für die Gröſse des Schwefelmoleküls.[2] Nehmen wir nun an, die Reaktion würde nach einer der Gleichungen:

$$\text{I}\ S_8 + 4J_2 = 4S_2J_2 \qquad \text{II}\ S_8 + 8J_2 = 8SJ_2$$
$$\text{III}\ S_8 + 16J_2 = 8SJ_4 \qquad \text{IV}\ 3S_8 + 8J_2 = 8S_3J_2$$

verlaufen, so würde sich die Anzahl der angewandten und der entstandenen Moleküle verhalten:

bei Gleichung I wie 5 : 4
bei Gleichung II wie 9 : 8
bei Gleichung III wie 17 : 8
bei Gleichung IV wie 11 : 8.

Diese Verhältnisse müſsten sich sicher durch das Experiment feststellen lassen, höchstens könnten bei Gleichung II zweifelhafte Resultate entstehen, da das Verhältnis 9 : 8 nicht allzuweit von 1 : 1 verschieden ist. Immerhin müſsten auch hier wenigstens Andeutungen dafür vorhanden sein, daſs das Molekulargewicht ein niedrigeres geworden ist. — Wie müſste es sich nun im entgegengesetzten Falle bemerkbar machen, nämlich in dem Falle, daſs Jod und Schwefel keine Verbindung liefern? In diesem Falle müſste das Molekulargewicht innerhalb der Versuchsgrenzen konstant sein, da zufällig S_8 und J_2 das fast gleiche Molekulargewicht besitzen, nämlich Schwefel 256.0 und Jod 253.4. Gehen dieselben in Lösung also keine Verbindung ein, so wird in einer Schwefelkohlenstoff-Schwefellösung die gleiche Gewichtsmenge Jod oder Schwefel auch, wenigstens innerhalb der Fehlergrenzen, die gleiche molekulare Erhöhung hervorbringen. Dieser letztere Fall wurde in der Tat beobachtet und es kann daraus mit Sicherheit geschlossen werden, daſs beim Zusammenbringen von Jod und Schwefel in einer siedenden Lösung von Schwefelkohlenstoff keine Verbindung entsteht.

---

[1] Paternò und Nasini, *Ber.* 21 (1888), 2153.

[2] Z. B.: Beckmann, *Zeitschr. phys. Chem.* 5 (1890), 76. — Helff, *Zeitschr. phys. Chem.* 12 (1893), 200 u. a. m.

Es wurde zunächst zu einer beliebigen Jodlösung (es wurde eine solche von 4.8 % Jod gewählt) Schwefel zugefügt. Zeigte derselbe sein ursprüngliches Molekulargewicht, so war keine Verbindung entstanden.

g Jodlsg.	g Schwefel	Siedep.-Erhöh.	gef. Mol.-Gew.	ber. Mol.-Gew.
55.15	0.6663	0.11	258	256

Bei einem zweiten Versuch wurde in Schwefelkohlenstoff abwechselnd Schwefel und Jod eingetragen und die Siedepunktserhöhung ermittelt:

CS_2 g	Schwefel g	Jod g	S + J g	Erhöhung	Gefunden Mol.-Gew.
37.49	0.4288	—	0.4288	0.110	244
37.49	0.4288	1.0580	1.4868	0.389	250
37.49	0.8488	1.0580	1.9068	0.455	256
37.49	1.3079	1.0580	2.3659	0.585	254
37.49	1.3079	1.7473	3.0552	0.775	247
37.49	1.3079	2.8513	4.1592	1.075	241

Auch aus dieser Tabelle dürfte hervorgehen, dafs Jod und Schwefel sich nicht verbinden. Immerhin ist es auffallend, dafs das gefundene Molekulargewicht, wenn auch nur wenig, fällt, während Helff, Beckmann sowie auch andere gefunden haben, dafs dasselbe mit der Konzentration ein wenig ansteigt. Vielleicht übt das Jod, ohne mit dem Schwefel rein chemisch zu reagieren, doch eine gewisse spaltende Wirkung auf die komplizierten Schwefelmoleküle aus.

Linebarger hat gleichfalls bereits derartige Molekulargewichtsbestimmungen von Jod-Schwefellösungen in Schwefelkohlenstoff ausgeführt. Er hat die erwähnte, übrigens geringfügige, Erniedrigung des Siedepunktes bei Zufügung gröfserer Mengen nicht beobachtet, sondern im Gegenteil eine nicht unwesentliche Erhöhung des Molekulargewichtes, nämlich bis auf die Zahl 318. Der Schlüssel für diese scheinbar anderen Resultate liegt aber darin, dafs Linebarger mit viel zu konzentrierten Lösungen gearbeitet hat, wobei nicht verschwiegen werden soll, dafs er selbst dies als den Grund seiner Resultate mutmafst. Diese Abweichungen zeigen sich nämlich nur in 30—40 %igen Lösungen, und solche sind, wie bekannt, für Molekulargewichtsbestimmungen kaum geeignet. In minder konzentrierten Lösungen findet auch Linebarger Werte, die den meinigen nahe-

stehen. Erwähnt mag noch werden, dafs bereits LINEBARGER hervorhebt, wie ähnlich seine erhöhten Werte denjenigen sind, welche Schwefel allein oder Jod allein in so konzentrierten Lösungen zeigt. LINEBARGER glaubt, aus seinen Resultaten keinen sicheren Schlufs auf die Existenz oder Nichtexistenz einer Verbindung ziehen zu können, jedenfalls beeinflufst dadurch, dafs er durch seine Schmelzpunktsuntersuchungen die Existenz einer Verbindung folgern zu müssen glaubte. Wären diese Versuche negativ ausgefallen, so hätte wohl auch LINEBARGER keinen Anstand genommen, aus seinen Molekulargewichtsbestimmungen die Nichtexistenz von Jod-Schwefelverbindungen zu folgern.

III. Existieren Doppelverbindungen mit Schwefeljodiden?

Bekanntlich sind mehrfach Verbindungen, deren Einzelexistenz sich nicht nachweisen liefs, in Gestalt von Doppelverbindungen isoliert worden. Die Existenz solcher Doppelverbindungen wird im allgemeinen als ein, wenn auch beschränkter Beweis für die Existenz der Einzelkomponenten angesehen. Bei Durchsicht der Literatur ergab sich nun, dafs in der Tat Doppelverbindungen von Schwefeljodiden beschrieben sind, nämlich eine solche von SJ_6 mit As_2S_3 von der Zusammensetzung $2As_2S_3, SJ_6$[1] und eine solche von der Zusammensetzung SnS_2J_4, welche ihr Entdecker, R. SCHNEIDER,[2] als $SnSJ_2, SJ_2$ betrachtet.

1. $2As_2S_3, SJ_6$.

Diese Verbindung, gleichfalls von R. SCHNEIDER beschrieben, soll entstehen, wenn man ein Gemenge von einem Mol. Arsentrisulfid mit drei Mol. Jod der Destillation unterwirft, bis keine dunklen Dämpfe mehr auftreten und das Destillationsprodukt, eine graue, bald erstarrende Masse, in einem schiefliegenden Glasrohr bei mäfsiger Temperatur erwärmt. Es saigert dabei ein leichter schmelzbarer Körper aus einem schwerer schmelzbaren Rückstande aus, welch ersterer, nach der Vertreibung des überschüssigen Jods bei gelinder Wärme, der Zusammensetzung $2As_2S_3, SJ_6$ entsprechen soll.

Sowohl die experimentelle Wiederholung dieses Versuches als auch die Diskussion der Eigenschaften dieses Produktes führen zu dem Resultat, dafs die Zusammensetzung des SCHNEIDERschen Körpers jedenfalls nur eine zufällige gewesen ist und dafs derselbe

[1] R. SCHNEIDER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **36** (1887), 498.

[2] R. SCHNEIDER, *Pogg. Ann.* **111** (1860), 249.

kein chemisches Individuum darstellt. Sein Gehalt an mit Jod verbundenem Schwefel mufs unbedingt nur als Verunreinigung angesehen werden, zumal derselbe auch bei der Annahme der SCHNEIDERschen Formel nur einen sehr geringen Prozentsatz, 1.88 $^0/_0$, ausmacht. Dafs bei der ziemlich hoch liegenden Destillationstemperatur sich auch etwas Schwefel verflüchtigen wird, kann wohl als selbstverständlich angesehen werden. Die „Reinigung“ des Destillates durch Saigerung ist aber gänzlich unzureichend. Selbst bei mehrfacher Ausführung dieser Operation liefs sich kein Produkt gewinnen, das einen wirklich scharfen Schmelzpunkt aufwies. Dieser Schmelzpunkt, den SCHNEIDER zu 72° angibt, ist aber für ihn der Hauptbeweis, dafs er in der grauen Masse eine Verbindung in Händen habe; derselbe läge auffallend niedrig, nämlich etwa 64° unter dem Schmelzpunkte des Arsenjodids und 28° unter demjenigen des Schwefelhexajodids. Ganz abgesehen davon, dafs die Schmelzerscheinungen einer Jodschwefelmischung vom Verhältnis 6:1 ganz andere sind, als SCHNEIDER annimmt (vgl. Teil I), so spricht ja die niedrige Lage des Schmelzpunktes nach unserer heutigen Kenntnis gerade gegen die Existenz einer Verbindung und für das Vorhandensein eines Gemisches. — Aber das sind nicht die einzigen Argumente gegen die SCHNEIDERsche Formel. SCHNEIDER reinigt seine Verbindung von überschüssig beigemengtem Jod, indem er sie solange erhitzt, als noch Joddämpfe entweichen; eine sichtbare Abnahme der Joddämpfe soll das Verschwinden des Überschusses kenntlich machen. Natürlich sind die Joddämpfe um so stärker, je mehr Jod der Substanz beigemischt ist, dafs aber zu einer bestimmten Zeit eine solche sichtbare Abnahme derselben erfolgt, mufs entschieden bestritten werden. Die Abnahme erfolgt ganz allmählich, was wohl auch selbstverständlich ist, wenn man die Angabe von SCHNEIDER liest, dafs das bereits gereinigte Produkt sein Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell verliere. Auch bei der Nachprüfung wurde dies Verhalten nur zu deutlich beobachtet. Kleinere Stücke der „Verbindung“ verloren beim Liegen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur so schnell Jod, dafs sie innerhalb weniger Minuten rotbraun geworden waren. Wenn also dieser Jodverlust schon bei Zimmertemperatur so rapid verläuft, wo soll dann beim Erhitzen die Grenze gezogen werden, wo genügend „überschüssiges“ Jod verflüchtigt ist? Die Höhe des Jodgehaltes ist also nur eine zufällige, der Gehalt an freiem Schwefel eine Verunreinigung und das ganze Produkt ist nichts anderes als ein Gemenge von Arsensulfid mit Jod.

—

2. SnJ_4S_2.

Diese Verbindung, von SCHNEIDER aufgefafst als $SnSJ_2$, SJ_2, soll entstehen, wenn die berechneten Mengen Zinndisulfid und Jod zusammengeschmolzen und dann im Kohlensäurestrom destilliert werden. Dabei soll sich zuerst Jod und Schwefel, angeblich als Jodschwefel, verflüchtigen, während später die Substanz fast unzersetzt sublimiert werden kann. Auch soll sich das Produkt unzersetzt umkrystallisieren lassen und auch aus Lösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff beim Digerieren mit Zinnsulfid erhältlich sein. — Die Nachprüfung der SCHNEIDERschen Versuche ergab den äufseren Erscheinungen nach eine ziemliche Übereinstimmung mit SCHNEIDERS Resultaten. Während SCHNEIDER aus einer Retorte sublimiert hatte, wurde bei dieser Nachprüfung die Destillation des zusammengeschmolzenen Produktes in einem Glasrohr aus einem Porzellanschiffchen heraus ausgeführt, was den Vorteil hatte, dafs man durch teilweises Erhitzen und Erkaltenlassen des Rohres die Isolierung der einzelnen Fraktionen des Sublimates besser in der Hand hatte. Nachdem anfangs, wie SCHNEIDER angegeben hatte, schwefelhaltiges Jod sublimiert war, welches sorgfältig entfernt wurde, verschwand allmählich die violette Farbe der Joddämpfe vollständig. Als nunmehr die Temperatur gesteigert wurde, verflüchtigte sich auch der übrige Inhalt des Schiffchens, welcher übrigens schon bei mäfsiger Temperatur geschmolzen war, doch bildeten sich nur wenige, goldglänzende Krystalle, welche aus Zinndisulfid bestanden und eine gleichfalls nicht erhebliche Menge eines gelben Beschlages; die Hauptmenge gab ein braungelbes Destillat von der Farbe, welche geschmolzener Schwefel etwa bei 160° besitzt. Dieses Destillat erstarrte beim Erkalten zu einer spröden, krystallinischen Masse, welche in der Farbe an festes Jod erinnert, jedoch einen braunvioletten Ton und ein orangerotes Pulver besitzt. Wenn noch hinzugefügt wird, dafs die unten angeführte Analyse einigermafsen den von SCHNEIDER gegebenen Zahlen entspricht, so scheint das so erhaltene Produkt mit dem SCHNEIDERschen identisch zu sein. Somit würde also eine Doppelverbindung existieren, welche Schwefeljodid enthält? Im folgenden wird mit Sicherheit gezeigt werden, dafs dies, trotz der scheinbaren Anzeichen für die Existenz dieser Verbindung nicht der Fall ist, sondern dafs dieselbe nichts weiter ist, als ein Gemenge von Zinntetrajodid und Schwefel.

Auf diese Vermutung führte zunächst ein Vergleich der Eigen-

schaften von Jod, Zinntetrajodid, Schwefel und der fraglichen Doppelverbindung, welche in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

	Zinntetrachlorid	Schwefel	$SnSJ_2$, SJ_2
in CS_2	löslich	löslich	löslich
konzentr. Säuren (kurze Behandlung)	löslich	unlöslich	Schwefel scheidet sich aus, SnJ_4 bleibt in Lsg.
Kalilauge (kurze Behandlung) desgl. NaOH und NH_3	wird zersetzt unter Abscheidung v. $Sn(OH_4)$	unlöslich	wird zersetzt unter Abscheidung von $Sn(OH)_4$ und Schwefel
Alkohol	löslich	unlöslich	SnJ_4 geht in Lösung, Schwefel bleibt zurück
Wasser	wird in $Sn(OH_4)$ in HJ zerlegt	unlöslich	wird unter Abscheidung von $Sn(OH_4)$ u. S zersetzt
Erhitzen	bei Luftabschlufs sublimierbar	sublimierbar	bei Luftabschlufs sublimierbar

Diese Zusammenstellung aller charakteristischer Eigenschaften soweit sie für den Vergleich in Frage kommen, läfst sehr wohl die Vermutung zu, dafs in der Tat nach der Gleichung $SnS_2 + 4J = SnJ_4 + S_2$ Umsetzung eingetreten ist und dafs der entstandene Schwefel nur mechanisch beigemengt ist, denn so verhält er sich bei allen Reaktionen. Wäre er, wie Schneider annimmt, wenigstens teilweise an Zinn gebunden, so könnte er sich bei der Zersetzung mit Wasser, Alkalien oder Säuren wohl kaum in freiem Zustande abscheiden. Liegt aber wirklich ein Gemisch vor, so müfste es möglich sein, dasselbe durch fraktionierte Destillation zu trennen. Dies gelingt auch bei Anwendung gröfserer Mengen zweifellos, denn schon bei der oben erwähnten Darstellungsmethode besafsen die einzelnen Teile des Destillates nicht gleiche Zusammensetzung. Dies beweist folgende Analyse:

Angewandte Substanz: 0.8651 g	Molekularverhältnis:
Gef.: $BaSO_4$: 0.4777 g, also S: 0.0656 g, d. h. 7.58 %	0.237 oder 1.6 At. S
SnO_2: 0.1932 g, also Sn: 0.1520 g, d. h. 17.57 %	0.149 oder 1 At. Zn
Jod ber. aus der Diff.: 74.85 %	0.599 oder 4 At. J

Jod und Zinn finden sich also genau in dem geforderten Verhältnis 4:1, Schwefel aber nicht im Verhältnis 2, sondern in einem wesentlich niedrigerem. Trotzdem entfernen sich diese Zahlen nicht

allzusehr von den für die Formel $SnSJ_2$, SJ_2 geforderten: 9.2% Schwefel, 17.21% Zinn und 73.67% Jod, weil eben überhaupt die in der Substanz enthaltene Schwefelmenge nur gering ist. Ja, man könnte sogar diese Analyse nicht für stichhaltig ansehen, da ihre Werte den von der SCHNEIDERschen Formel mit Ausnahme des Wertes für Schwefel immerhin sehr nahe kommen. Um daher jeden Einwand zu entkräften, wurde auch hier die thermische Analyse zu Rate gezogen, welche nun einwandsfrei bewies, dafs beim Zusammenschmelzen der Komponenten keine Verbindung entsteht, sondern dafs man die so erhaltenen Produkte nur als Mischungen zu betrachten hat. Es wurden übrigens nicht Mischungen von Zinnsulfid mit Jod untersucht, sondern aus praktischen Gründen solche von Zinnjodid mit Schwefel, es wurde aber vorher ein Abkühlungsversuch angestellt, welcher bewies, dafs die nach der Formel $SnJ_4 + 2S$ dargestellte Schmelze ganz dieselben Erscheinungen aufwies, wie die nach der Formel $SnS_2 + J_4$ dargestellte. Die erhaltenen Resultate gehen aus folgender Tabelle hervor:

Gewichtsprozent		Molekularprozent		Erster Haltepunkt	Dauer d. eutekt. Krystallisation in Minuten
Schwefel	Zinnjodid	S_2	SnJ_4		
—	100	—	100	138.2	—
2.97	97.03	23.3	76.7	133.3	—
4.80	95.20	33.0	67.0	131.8	—
6.65	93.95	41.1	58.9	128.2	undeutlich
8.92	91.08	48.9	51.1	125.1	3
11.24	88.76	54.8	45.2	115.4	4
15.08	84.92	63.4	36.6	103.2	5.5
18.44	81.56	68.8	31.2	93.7 (Eutekt. Punkt)	7

Diese Angaben sind in Fig. 3 veranschaulicht. Die Punkte bedeuten das erste Auftreten von Krystallen, die Kreuze die Dauer der eutektischen Krystallisation. Aus der Kurve ist zu entnehmen, dafs bei 50 Molekularprozent der Bestandteile, wie auch bei anderen Verhältnissen, keine Verbindung existiert, denn die Dauer der eutektischen Krystallisation zeigt ein fortlaufendes Ansteigen und das erste Auftreten der Krystalle ein fortlaufendes Abfallen ohne Andeutung eines Maximums. Über die Zusammensetzung der eutektischen Mischung hinaus wurde übrigens die Kurve nicht verfolgt, da auf dem rechten Zweige derselben sicherlich doch keine Verbindung zu erwarten war. Die eutektische Mischung ent[illegible] einem Schwefelgehalt von etwa 68—69 Molekularprozent, d[illegible]

die erhaltenen, wenn auch relativen Resultate für die Abkühlungsdauer, den absoluten jedenfalls recht nahe kommen. Auch der Einflufs der angewandten Substanzmenge des Jod-Schwefelgemisches auf die Dauer der Erstarrung erwies sich, wie besondere Versuche zeigten, verhältnismäfsig sehr gering; trotzdem wurde natürlich mit möglichst gleichen Mengen gearbeitet. — Die beobachteten Unterkühlungen vor der Krystallisation betrugen beim Eutektikum zwei bis drei Grade, beim Punkte des ersten Auftretens von Krystallen waren sie wesentlich geringer.

Linebarger war, wie erwähnt, durch seine Versuche zu durchaus anderen Resultaten geführt worden. Er hatte nicht die Erstarrungskurve des Gemisches, sondern die Schmelzkurve untersucht und für dieselbe folgende Gestalt gefunden:

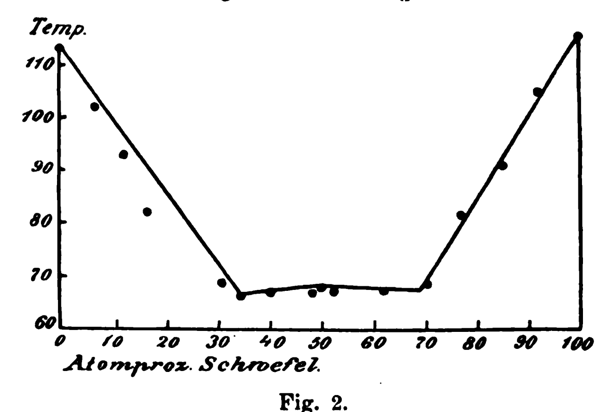


Fig. 2.

Ich führe hier die Zahlen an, welche ihn zur Annahme eines Schmelzpunktmaximums bei 50 Atomprozent Schwefel und zur Feststellung einer Verbindung S_2J_2 bewogen:

Atomprozent S:	31.03	34.22	41.09	48.92	50.00	51.10	54.51	63.13	69.72
Schmelzpunkt:	67.5	65.3	66.0	66.1	66.2	66.2	66.0	66.1	67.6

Es würde hiernach ein merkwürdig abgeflachtes Eutektikum zwischen der Verbindung S_2J_2 und ihren Komponenten vorliegen, etwa ein solches, wie es Kremann[1] für Verbindungen konstatierte, welche beim Schmelzen dissoziieren, wobei die Dissoziationsprodukte schmelzpunktserniedrigend wirken.

Aber diese Vermutung ist ganz unnötig und die Zahlenwerte Linebargers wollen überhaupt nichts besagen. Denn wenn man

[1] Kremann, *Ber. Wien. Akad.* **113** (1904), 905; *Monatsh.* **25**, 15.

nur den Schmelzpunkt und nicht die ganze Erwärmungskurve des Gemisches in ihrer Abhängigkeit von der Zeit feststellt, so wird man überall, wo bereits eine gröfsere Menge des Eutektikums vorhanden ist, den (teilweisen) „Schmelzpunkt“ mit demjenigen des Eutektikums identisch finden. Daher kommt es, dafs der Schmelzpunkt bei LINEBARGERS Versuchen in so weiten Grenzen nur so wenig differierte. Natürlich erklärt sich auch so die Beobachtung LINEBARGERS, dafs bei einem Gehalt der Schmelze an mehr als 70 % oder weniger als 30 % Schwefel, überhaupt kein scharfes Schmelzen eintritt: es schmilzt eben das vorhandene Eutektikum zuerst und dann der Rest. Nicht unerwähnt mag bleiben, dafs GROSOURDY[1] für seine „Verbindung“ S_8J_2, welche er durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorjod in Jodkaliumlösung darstellte, den Schmelzpunkt 66° angibt. Dieser ist selbstverständlich auch nichts anderes, als derjenige der eutektischen Mischung. Dafs dieses S_8J_2 beim Behandeln mit Kalilauge eine geringe Menge Thiosulfat zu bilden vermag, wie MAC IVOR[2] beobachtete, ist wohl gleichfalls kein Beweis für das Vorliegen einer chemischen Verbindung; eine solche würde, wenn sie einheitlich wäre, auch gröfsere Mengen eines Reaktionsproduktes liefern können, nicht nur geringe Quantitäten. Aufserdem reagiert bekanntlich fein verteilter Schwefel mit Kalilauge gar nicht schwierig unter Bildung von Thiosulfat. MAC IVOR bestreitet übrigens gleichfalls die Existenz einer Verbindung S_2J_2 und zwar auf Grund von Löslichkeitsversuchen. Solche allein sind jedoch kaum mafsgebend, denn bei der Lösung der Substanz kann sehr wohl gleichzeitig Zersetzung eintreten.

Unter den beschriebenen Verhältnissen läfst sich also jedenfalls keine Verbindung zwischen Schwefel und Jod herstellen. Mehrfach ist aber beobachtet worden, dafs z. B. bei Metallegierungen eine Vereinigung der Elemente erst weit oberhalb ihres Schmelzpunktes vor sich geht.[3] In der Literatur schien sich eine Andeutung zu finden, dafs dies auch bei Schwefel und Jod der Fall sein könne. PRUNIER[4] fand nämlich, dafs ein im geschlossenen Rohr auf 200° erhitztes Jod-Schwefelgemenge etwas andere Eigenschaften besitzt, als ein nicht so hoch erhitzt gewesenes. Es läfst sich aus ihm ein

---

[1] *J. Chim. méd.* 9, 429.

[2] MAC IVOR, *Chem. News* 86 (1902), 5.

[3] Z. B.: TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 53, für Aluminium und Antimon.

[4] PRUNIER, *J. Pharm. Chim.* [6] 9 (1899), 421.

Bestandteil isolieren, welcher das Jod in ein wenig festerer Bindung enthalten soll, da er von Lösungsmitteln nicht ganz so schnell angegriffen wird, als die gewöhnliche Jod-Schwefelschmelze. Aber dieser Bestandteil beträgt nur Bruchteile eines Prozentes, und wenn wirklich bei der erwähnten Temperatur eine chemische Bindung vor sich gehen sollte, so könnte man wohl annehmen, dafs sie sich nicht in so engen Grenzen hielte. Daher hat auch bereits MAIER[1] geglaubt, in dem Produkt von PRUNIER nichts anderes sehen zu dürfen, als die gewöhnliche Jod-Schwefelschmelze, von der nur einzelne Teile schwerer angreifbar waren, weil sie sich mit einer Hülle von Schwefel bedeckt hatten. Diese Ansicht ist wohl zu billigen, und es ist kaum daran zu zweifeln, dafs durch Zusammenschmelzen dieser beiden Elemente eine Verbindung nicht entsteht.

II. Die Siedepunktserhöhung von Jod-Schwefel-Lösungen.

Die Resultate des vorigen Abschnittes zeigen, dafs Verbindungen von Jod und Schwefel in Schmelzen zwischen ca. 60 und 120° nicht existieren. Häufig ist es aber der Fall, dafs Verbindungen, welche in reinem Zustande nicht existenzfähig sind, in verdünnten Lösungen nachgewiesen werden können. Die Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung oder durch Gefrierpunktserniedrigung ist bereits wiederholt dazu benutzt worden, solche Verbindungen nachzuweisen. Fügt man z. B. zu einer Lösung von Kaliumjodid in Wasser Jod hinzu, so ändert sich der Gefrierpunkt der Lösung nicht, wenigstens so lange der Jodzusatz in bestimmten Grenzen bleibt, da sich die Jodmoleküle an die KJ-Moleküle addieren, so dafs die Gesamtzahl der in der Lösung vorhandenen Moleküle trotz des Jodzusatzes unverändert bleibt.[2] Das Gleichbleiben des Siedepunktes bedeutet also in diesem Falle, dafs eine Verbindung von Jod und Kaliumjodid in Lösung existiert.

Nicht ganz analog liegen die Verhältnisse in unserem Falle. Da nämlich das Schwefelmolekül in Lösung aus einer gröfseren Reihe von Atomen zusammengesetzt ist, so würde, falls beim Eintragen von Jod in eine Schwefellösung eine Verbindung entsteht, dieses hochatomige Schwefelmolekül jedenfalls gespalten werden, es würde also trotz der Bildung einer Verbindung die Anzahl der

[1] In dem Ref. über PRUNIERS Arbeit, *Jahresberichte* **1899**, 418.

[2] Z. B.: LE BLANC und NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 401.

Moleküle verändert werden und zwar wachsen. Eine einfache Überlegung zeigt jedoch, dafs man trotzdem die Existenz oder Nichtexistenz einer solchen Verbindung erkennen kann. Von Bestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung mufste abgesehen werden, da das Molekulargewicht nach dieser Methode gewisse Abweichungen zu zeigen scheint.[1] Die Siedemethode in Schwefelkohlenstoff führte jedoch mehrere Forscher zu dem Werte S_8 für die Gröfse des Schwefelmoleküls.[2] Nehmen wir nun an, die Reaktion würde nach einer der Gleichungen:

$$\text{I}\quad S_8 + 4J_2 = 4S_2J_2 \qquad \text{II}\quad S_8 + 8J_2 = 8SJ_2$$
$$\text{III}\quad S_8 + 16J_2 = 8SJ_4 \qquad \text{IV}\quad 3S_8 + 8J_2 = 8S_3J_2$$

verlaufen, so würde sich die Anzahl der angewandten und der entstandenen Moleküle verhalten:

bei Gleichung I wie 5:4
bei Gleichung II wie 9:8
bei Gleichung III wie 17:8
bei Gleichung IV wie 11:8.

Diese Verhältnisse müfsten sich sicher durch das Experiment feststellen lassen, höchstens könnten bei Gleichung II zweifelhafte Resultate entstehen, da das Verhältnis 9:8 nicht allzuweit von 1:1 verschieden ist. Immerhin müfsten auch hier wenigstens Andeutungen dafür vorhanden sein, dafs das Molekulargewicht ein niedrigeres geworden ist. — Wie müfste es sich nun im entgegengesetzten Falle bemerkbar machen, nämlich in dem Falle, dafs Jod und Schwefel keine Verbindung liefern? In diesem Falle müfste das Molekulargewicht innerhalb der Versuchsgrenzen konstant sein, da zufällig S_8 und J_2 das fast gleiche Molekulargewicht besitzen, nämlich Schwefel 256.0 und Jod 253.4. Gehen dieselben in Lösung also keine Verbindung ein, so wird in einer Schwefelkohlenstoff-Schwefellösung die gleiche Gewichtsmenge Jod oder Schwefel auch, wenigstens innerhalb der Fehlergrenzen, die gleiche molekulare Erhöhung hervorbringen. Dieser letztere Fall wurde in der Tat beobachtet und es kann daraus mit Sicherheit geschlossen werden, dafs beim Zusammenbringen von Jod und Schwefel in einer siedenden Lösung von Schwefelkohlenstoff keine Verbindung entsteht.

---

[1] Paternò und Nasini, *Ber.* **21** (1888), 2153.

[2] Z. B.: Beckmann, *Zeitschr. phys. Chem.* 5 (1890), 76. — Helff, *Zeitschr. phys. Chem.* **12** (1893), 200 u. a. m.

Es wurde zunächst zu einer beliebigen Jodlösung (es wurde eine solche von 4.8 $^0/_0$ Jod gewählt) Schwefel zugefügt. Zeigte derselbe sein ursprüngliches Molekulargewicht, so war keine Verbindung entstanden.

g Jodlsg.	g Schwefel	Siedep.-Erhöh.	gef. Mol.-Gew.	ber. Mol.-Gew.
55.15	0.6663	0.11	258	256

Bei einem zweiten Versuch wurde in Schwefelkohlenstoff abwechselnd Schwefel und Jod eingetragen und die Siedepunktserhöhung ermittelt:

CS_2 g	Schwefel g	Jod g	S + J g	Erhöhung	Gefunden Mol.-Gew.
37.49	0.4288	—	0.4288	0.110	244
37.49	0.4288	1.0580	1.4868	0.389	250
37.49	0.8488	1.0580	1.9068	0.455	256
37.49	1.3079	1.0580	2.3659	0.585	254
37.49	1.3079	1.7473	3.0552	0.775	247
37.49	1.3079	2.8513	4.1592	1.075	241

Auch aus dieser Tabelle dürfte hervorgehen, dafs Jod und Schwefel sich nicht verbinden. Immerhin ist es auffallend, dafs das gefundene Molekulargewicht, wenn auch nur wenig, fällt, während Helff, Beckmann sowie auch andere gefunden haben, dafs dasselbe mit der Konzentration ein wenig ansteigt. Vielleicht übt das Jod, ohne mit dem Schwefel rein chemisch zu reagieren, doch eine gewisse spaltende Wirkung auf die komplizierten Schwefelmoleküle aus.

Linebarger hat gleichfalls bereits derartige Molekulargewichtsbestimmungen von Jod-Schwefellösungen in Schwefelkohlenstoff ausgeführt. Er hat die erwähnte, übrigens geringfügige, Erniedrigung des Siedepunktes bei Zufügung gröfserer Mengen nicht beobachtet, sondern im Gegenteil eine nicht unwesentliche Erhöhung des Molekulargewichtes, nämlich bis auf die Zahl 318. Der Schlüssel für diese scheinbar anderen Resultate liegt aber darin, dafs Linebarger mit viel zu konzentrierten Lösungen gearbeitet hat, wobei nicht verschwiegen werden soll, dafs er selbst dies als den Grund seiner Resultate mutmafst. Diese Abweichungen zeigen sich nämlich nur in 30—40 $^0/_0$igen Lösungen, und solche sind, wie bekannt, für Molekulargewichtsbestimmungen kaum geeignet. In minder konzentrierten Lösungen findet auch Linebarger Werte, die den meinigen nahe-

stehen. Erwähnt mag noch werden, dafs bereits LINEBARGER hervorhebt, wie ähnlich seine erhöhten Werte denjenigen sind, welche Schwefel allein oder Jod allein in so konzentrierten Lösungen zeigt. LINEBARGER glaubt, aus seinen Resultaten keinen sicheren Schlufs auf die Existenz oder Nichtexistenz einer Verbindung ziehen zu können, jedenfalls beeinflufst dadurch, dafs er durch seine Schmelzpunktsuntersuchungen die Existenz einer Verbindung folgern zu müssen glaubte. Wären diese Versuche negativ ausgefallen, so hätte wohl auch LINEBARGER keinen Anstand genommen, aus seinen Molekulargewichtsbestimmungen die Nichtexistenz von Jod-Schwefelverbindungen zu folgern.

III. Existieren Doppelverbindungen mit Schwefeljodiden?

Bekanntlich sind mehrfach Verbindungen, deren Einzelexistenz sich nicht nachweisen liefs, in Gestalt von Doppelverbindungen isoliert worden. Die Existenz solcher Doppelverbindungen wird im allgemeinen als ein, wenn auch beschränkter Beweis für die Existenz der Einzelkomponenten angesehen. Bei Durchsicht der Literatur ergab sich nun, dafs in der Tat Doppelverbindungen von Schwefeljodiden beschrieben sind, nämlich eine solche von SJ_6 mit As_2S_3 von der Zusammensetzung $2As_2S_3, SJ_6$ [1] und eine solche von der Zusammensetzung SnS_2J_4, welche ihr Entdecker, R. SCHNEIDER,[2] als $SnSJ_2, SJ_2$ betrachtet.

1. $2As_2S_3, SJ_6$.

Diese Verbindung, gleichfalls von R. SCHNEIDER beschrieben, soll entstehen, wenn man ein Gemenge von einem Mol. Arsentrisulfid mit drei Mol. Jod der Destillation unterwirft, bis keine dunklen Dämpfe mehr auftreten und das Destillationsprodukt, eine graue, bald erstarrende Masse, in einem schiefliegenden Glasrohr bei mäfsiger Temperatur erwärmt. Es saigert dabei ein leichter schmelzbarer Körper aus einem schwerer schmelzbaren Rückstande aus, welch ersterer, nach der Vertreibung des überschüssigen Jods bei gelinder Wärme, der Zusammensetzung $2As_2S_3, SJ_6$ entsprechen soll.

Sowohl die experimentelle Wiederholung dieses Versuches als auch die Diskussion der Eigenschaften dieses Produktes führen zu dem Resultat, dafs die Zusammensetzung des SCHNEIDERschen Körpers jedenfalls nur eine zufällige gewesen ist und dafs derselbe

---

[1] R. SCHNEIDER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **36** (1887), 498.

[2] R. SCHNEIDER, *Pogg. Ann.* **111** (1860), 249.

kein chemisches Individuum darstellt. Sein Gehalt an mit Jod verbundenem Schwefel mufs unbedingt nur als Verunreinigung angesehen werden, zumal derselbe auch bei der Annahme der SCHNEIDERschen Formel nur einen sehr geringen Prozentsatz, 1.88 %, ausmacht. Dafs bei der ziemlich hoch liegenden Destillationstemperatur sich auch etwas Schwefel verflüchtigen wird, kann wohl als selbstverständlich angesehen werden. Die „Reinigung" des Destillates durch Saigerung ist aber gänzlich unzureichend. Selbst bei mehrfacher Ausführung dieser Operation liefs sich kein Produkt gewinnen, das einen wirklich scharfen Schmelzpunkt aufwies. Dieser Schmelzpunkt, den SCHNEIDER zu 72° angibt, ist aber für ihn der Hauptbeweis, dafs er in der grauen Masse eine Verbindung in Händen habe; derselbe läge auffallend niedrig, nämlich etwa 64° unter dem Schmelzpunkte des Arsenjodids und 28° unter demjenigen des Schwefelhexajodids. Ganz abgesehen davon, dafs die Schmelzerscheinungen einer Jodschwefelmischung vom Verhältnis 6:1 ganz andere sind, als SCHNEIDER annimmt (vgl. Teil I), so spricht ja die niedrige Lage des Schmelzpunktes nach unserer heutigen Kenntnis gerade gegen die Existenz einer Verbindung und für das Vorhandensein eines Gemisches. — Aber das sind nicht die einzigen Argumente gegen die SCHNEIDERsche Formel. SCHNEIDER reinigt seine Verbindung von überschüssig beigemengtem Jod, indem er sie solange erhitzt, als noch Joddämpfe entweichen; eine sichtbare Abnahme der Joddämpfe soll das Verschwinden des Überschusses kenntlich machen. Natürlich sind die Joddämpfe um so stärker, je mehr Jod der Substanz beigemischt ist, dafs aber zu einer bestimmten Zeit eine solche sichtbare Abnahme derselben erfolgt, mufs entschieden bestritten werden. Die Abnahme erfolgt ganz allmählich, was wohl auch selbstverständlich ist, wenn man die Angabe von SCHNEIDER liest, dafs das bereits gereinigte Produkt sein Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell verliere. Auch bei der Nachprüfung wurde dies Verhalten nur zu deutlich beobachtet. Kleinere Stücke der „Verbindung" verloren beim Liegen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur so schnell Jod, dafs sie innerhalb weniger Minuten rotbraun geworden waren. Wenn also dieser Jodverlust schon bei Zimmertemperatur so rapid verläuft, wo soll dann beim Erhitzen die Grenze gezogen werden, wo genügend „überschüssiges" Jod verflüchtigt ist? Die Höhe des Jodgehaltes ist also nur eine zufällige, der Gehalt an freiem Schwefel eine Verunreinigung und das ganze Produkt ist nichts anderes als ein Gemenge von Arsensulfid mit Jod.

2. SnJ_4S_2.

Diese Verbindung, von Schneider aufgefafst als $SnSJ_2$, SJ_2, soll entstehen, wenn die berechneten Mengen Zinndisulfid und Jod zusammengeschmolzen und dann im Kohlensäurestrom destilliert werden. Dabei soll sich zuerst Jod und Schwefel, angeblich als Jodschwefel, verflüchtigen, während später die Substanz fast unzersetzt sublimiert werden kann. Auch soll sich das Produkt unzersetzt umkrystallisieren lassen und auch aus Lösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff beim Digerieren mit Zinnsulfid erhältlich sein. — Die Nachprüfung der Schneiderschen Versuche ergab den äufseren Erscheinungen nach eine ziemliche Übereinstimmung mit Schneiders Resultaten. Während Schneider aus einer Retorte sublimiert hatte, wurde bei dieser Nachprüfung die Destillation des zusammengeschmolzenen Produktes in einem Glasrohr aus einem Porzellanschiffchen heraus ausgeführt, was den Vorteil hatte, dafs man durch teilweises Erhitzen und Erkaltenlassen des Rohres die Isolierung der einzelnen Fraktionen des Sublimates besser in der Hand hatte. Nachdem anfangs, wie Schneider angegeben hatte, schwefelhaltiges Jod sublimiert war, welches sorgfältig entfernt wurde, verschwand allmählich die violette Farbe der Joddämpfe vollständig. Als nunmehr die Temperatur gesteigert wurde, verflüchtigte sich auch der übrige Inhalt des Schiffchens, welcher übrigens schon bei mäfsiger Temperatur geschmolzen war, doch bildeten sich nur wenige, goldglänzende Krystalle, welche aus Zinndisulfid bestanden und eine gleichfalls nicht erhebliche Menge eines gelben Beschlages; die Hauptmenge gab ein braungelbes Destillat von der Farbe, welche geschmolzener Schwefel etwa bei 160° besitzt. Dieses Destillat erstarrte beim Erkalten zu einer spröden, krystallinischen Masse, welche in der Farbe an festes Jod erinnert, jedoch einen braunvioletten Ton und ein orangerotes Pulver besitzt. Wenn noch hinzugefügt wird, dafs die unten angeführte Analyse einigermafsen den von Schneider gegebenen Zahlen entspricht, so scheint das so erhaltene Produkt mit dem Schneiderschen identisch zu sein. Somit würde also eine Doppelverbindung existieren, welche Schwefeljodid enthält? Im folgenden wird mit Sicherheit gezeigt werden, dafs dies, trotz der scheinbaren Anzeichen für die Existenz dieser Verbindung nicht der Fall ist, sondern dafs dieselbe nichts weiter ist, als ein Gemenge von Zinntetrajodid und Schwefel.

Auf diese Vermutung führte zunächst ein Vergleich der Eigen-

schaften von Jod, Zinntetrajodid, Schwefel und der fraglichen Doppelverbindung, welche in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

	Zinntetrachlorid	Schwefel	$SnSJ_2$, SJ_2
in CS_2	löslich	löslich	löslich
konzentr. Säuren (kurze Behandlung)	löslich	unlöslich	Schwefel scheidet sich aus, SnJ_4 bleibt in Lsg.
Kalilauge (kurze Behandlung) desgl. NaOH und NH_3	wird zersetzt unter Abscheidung v. $Sn(OH_4)$	unlöslich	wird zersetzt unter Abscheidung von $Sn(OH)_4$ und Schwefel
Alkohol	löslich	unlöslich	SnJ_4 geht in Lösung, Schwefel bleibt zurück
Wasser	wird in $Sn(OH_4)$ in HJ zerlegt	unlöslich	wird unter Abscheidung von $Sn(OH_4)$ u. S zersetzt
Erhitzen	bei Luftabschlufs sublimierbar	sublimierbar	bei Luftabschlufs sublimierbar

Diese Zusammenstellung aller charakteristischer Eigenschaften soweit sie für den Vergleich in Frage kommen, läfst sehr wohl die Vermutung zu, dafs in der Tat nach der Gleichung $SnS_2 + 4J = SnJ_4 + S_2$ Umsetzung eingetreten ist und dafs der entstandene Schwefel nur mechanisch beigemengt ist, denn so verhält er sich bei allen Reaktionen. Wäre er, wie SCHNEIDER annimmt, wenigstens teilweise an Zinn gebunden, so könnte er sich bei der Zersetzung mit Wasser, Alkalien oder Säuren wohl kaum in freiem Zustande abscheiden. Liegt aber wirklich ein Gemisch vor, so müfste es möglich sein, dasselbe durch fraktionierte Destillation zu trennen. Dies gelingt auch bei Anwendung gröfserer Mengen zweifellos, denn schon bei der oben erwähnten Darstellungsmethode besafsen die einzelnen Teile des Destillates nicht gleiche Zusammensetzung. Dies beweist folgende Analyse:

Angewandte Substanz: 0.8651 g	Molekularverhältnis:
Gef.: $BaSO_4$: 0.4777 g, also S: 0.0656 g, d. h. 7.58 %	0.237 oder 1.6 At. S
SnO_2: 0.1932 g, also Sn: 0.1520 g, d. h. 17.57 %	0.149 oder 1 At. Zn
Jod ber. aus der Diff.: 74.85 %	0.599 oder 4 At. J

Jod und Zinn finden sich also genau in dem geforderten Verhältnis 4:1, Schwefel aber nicht im Verhältnis 2, sondern in einem wesentlich niedrigerem. Trotzdem entfernen sich diese Zahlen nicht

allzusehr von den für die Formel $SnSJ_3$, SJ_2 geforderten: 9.2 % Schwefel, 17.21 % Zinn und 73.67 % Jod, weil eben überhaupt die in der Substanz enthaltene Schwefelmenge nur gering ist. Ja, man könnte sogar diese Analyse nicht für stichhaltig ansehen, da ihre Werte den von der SCHNEIDERschen Formel mit Ausnahme des Wertes für Schwefel immerhin sehr nahe kommen. Um daher jeden Einwand zu entkräften, wurde auch hier die thermische Analyse zu Rate gezogen, welche nun einwandsfrei bewies, dafs beim Zusammenschmelzen der Komponenten keine Verbindung entsteht, sondern dafs man die so erhaltenen Produkte nur als Mischungen zu betrachten hat. Es wurden übrigens nicht Mischungen von Zinnsulfid mit Jod untersucht, sondern aus praktischen Gründen solche von Zinnjodid mit Schwefel, es wurde aber vorher ein Abkühlungsversuch angestellt, welcher bewies, dafs die nach der Formel $SnJ_4 + 2S$ dargestellte Schmelze ganz dieselben Erscheinungen aufwies, wie die nach der Formel $SnS_2 + J_4$ dargestellte. Die erhaltenen Resultate gehen aus folgender Tabelle hervor:

Gewichtsprozent		Molekularprozent		Erster Haltepunkt	Dauer d. eutekt. Krystallisation in Minuten
Schwefel	Zinnjodid	S_2	SnJ_4		
—	100	—	100	138.2	—
2.97	97.03	23.3	76.7	133.3	—
4.80	95.20	33.0	67.0	131.8	—
6.65	93.95	41.1	58.9	128.2	undeutlich
8.92	91.08	48.9	51.1	125.1	3
11.24	88.76	54.8	45.2	115.4	4
15.08	84.92	63.4	36.6	103.2	5.5
18.44	81.56	68.8	31.2	93.7 (Eutekt. Punkt)	7

Diese Angaben sind in Fig. 3 veranschaulicht. Die Punkte bedeuten das erste Auftreten von Krystallen, die Kreuze die Dauer der eutektischen Krystallisation. Aus der Kurve ist zu entnehmen, dafs bei 50 Molekularprozent der Bestandteile, wie auch bei anderen Verhältnissen, keine Verbindung existiert, denn die Dauer der eutektischen Krystallisation zeigt ein fortlaufendes Ansteigen und das erste Auftreten der Krystalle ein fortlaufendes Abfallen ohne Andeutung eines Maximums. Über die Zusammensetzung der eutektischen Mischung hinaus wurde übrigens die Kurve nicht verfolgt, da auf dem rechten Zweige derselben sicherlich doch keine Verbindung zu erwarten war. Die eutektische Mischung entspricht einem Schwefelgehalt von etwa 68—69 Molekularprozent, das sind

etwa 18—19 Gewichtsprozent. Zwischen 0 und ungefähr 30 bis 35 Molekularprozent, entsprechend etwa 4—5 Gewichtsprozent, scheint Bildung von Mischkrystallen stattzufinden, da hier keine eutektische

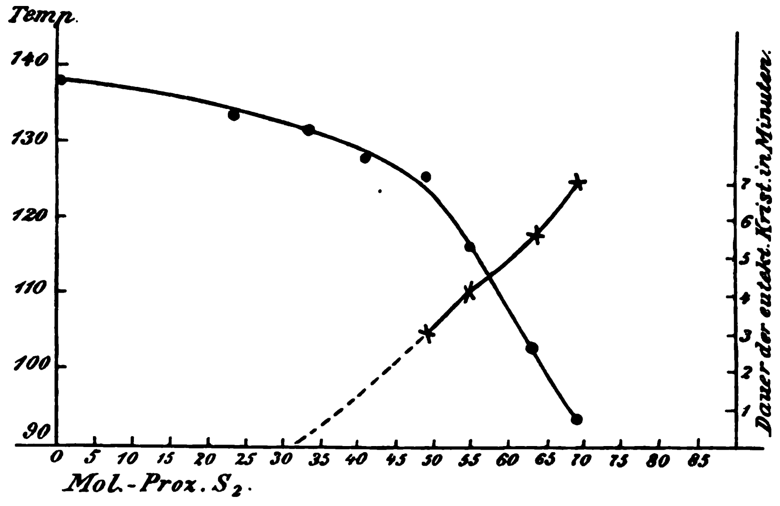


Fig. 3.

Krystallisation beobachtet wurde. — Eine chemische Verbindung ist also beim Zusammenschmelzen der Komponenten nicht entstanden, daher ist auch der von SCHNEIDER beschriebene Körper $SnSJ_2$, SJ_2 als nichts anderes als ein Gemisch von $SnJ_4 + S_2$ aufzufassen.

Schlufsfolgerungen.

1. Durch Zusammenschmelzen von Jod und Schwefel entstehen nur Gemische, keine Verbindungen, wie aus dem Schmelzdiagramm hervorgeht.

2. In der gemeinsamen Lösung von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff existieren die beiden Elemente in unverbundenem Zustande, wie aus Molekulargewichtsbestimmungen zu schliefsen ist.

3. Die beiden in der Literatur beschriebenen Doppelverbindungen von Jodschwefel mit As_2S_3 resp. $SnSJ_2$ existieren nicht; die erstere ist ein Gemisch von As_2S_3 mit einer bei der Darstellung stets variierenden Menge Jod, die zweite ein Gemisch von Zinntetrajodid und Schwefel.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. April 1908.

Über eine neue Reaktion der Thallosalze.

Von

Fritz Ephraim.

Gelegentlich anderer Untersuchungen wurden Antimon-Thalloverbindungen erhalten, in welchen sich die Bestimmung des Thalliums als Thallojodid in der üblichen Weise als unmöglich erwies. Versetzte man nämlich die Lösung dieser Verbindungen mit Kaliumjodid, so erhielt man nicht den charakteristischen, zitronengelben Niederschlag von Thallojodid, sondern es fiel statt dessen ein voluminöser, orange- bis zinnoberroter Körper aus, welcher aufser Thallium und Jod auch Antimon enthielt. Er zeigte unter dem Mikroskop die Form roter, durchsichtiger Krystallkörner.

Die neue Verbindung läfst sich leicht in beliebiger Menge darstellen, wenn man folgendermafsen verfährt: Antimontrioxyd wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung mit Wasser soweit verdünnt, dafs Zusatz von etwas mehr Wasser noch keinen Niederschlag von Oxychlorid gibt. Die Lösung wird mit festem Kaliumjodid versetzt, das sich bald unter Auftreten einer gelben Farbe löst. Diese Flüssigkeit gibt nun mit der sauren oder neutralen Lösung jedes beliebigen Thallosalzes die beschriebene, äufserst charakteristische Fällung, gleichgültig, in welchen Mengenverhältnissen sie Antimontrichlorid und Kaliumjodid enthielt. Will man den ausfallenden Körper rein erhalten, so ist nur Bedingung, dafs die erwähnte Lösung im Überschufs angewendet wird, damit nicht gleichzeitig Thallojodid ausfällt.

Diese neue Reaktion ist dank der Unlöslichkeit des entstehenden Körpers und dank seiner voluminösen Beschaffenheit eine so scharfe, dafs sie in Thallosalzlösungen der Verdünnung 1 : 20000 noch deutlich erkennbar ist. Sie gibt noch bemerkenswerte Trübungen in Lösungen, in welchen die bekannte Thallojodidreaktion

nur noch gelbliche Färbung der Flüssigkeit veranlafst. Bei längerem Stehen tritt allerdings auch bei solchen Thallojodidlösungen noch Trübung ein.

Bei den bekannten Unbequemlichkeiten, welche die quantitative Bestimmung des Thalliums als Thallojodid bietet, wäre es von Wichtigkeit, die neue Reaktion zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für Thallium — und vielleicht auch für Antimon — auszuarbeiten. Erste Bedingung hierfür war, nachzuweisen, dafs dem neuen zinnoberroten Körper eine konstante Zusammensetzung zukommt. Dies ist in der Tat der Fall, er besitzt die Formel:

$$3TlJ.2SbJ_3.$$

Alkaliantimondoppelhalogenide analoger Zusammensetzung sind bereits vielfach bekannt geworden.

Aber leider war es doch nicht möglich, die schöne Verbindung für eine quantitative Bestimmung zu verwerten. Beim Versuche, dieselbe auszuwaschen, erlitt sie nämlich Zersetzung, nur bei Gegenwart von Kaliumjodid oder Jodwasserstoffsäure war sie in nassem Zustande haltbar. Bereits Wasser löste, wenn auch langsam, Antimon heraus; Wasser hätte sich aber überhaupt nicht als Auswaschungsmittel anwenden lassen, da es das in der Mutterlauge befindliche Antimonchlorid zersetzen würde. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure wirkt noch stärker zersetzend als Wasser, ebenso Alkohol. Von einer Verwendung zur quantitativen Bestimmung mufste daher Abstand genommen werden.

Da sich die Substanz auf Ton sehr gut abpressen liefs, so stand ihrer Isolierung auch ohne Auswaschen keine Schwierigkeit entgegen. Ihre Analyse konnte nicht so ausgeführt werden, dafs man zuerst aus saurer Lösung das Antimon mittels Schwefelwasserstoff ausfällte, da Antimonsulfid, wie mehrfach beobachtet wurde, Thallosulfid mitreifst. Deshalb wurde die Bestimmung nach einer der folgenden Methoden unternommen:

1. Die Substanz wird mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert, wobei sich Jod abscheidet, welches durch mehrfaches Eindampfen mit Salpetersäure beseitigt wird. Das zurückbleibende weifse Pulver wird in Wasser gelöst, wobei meist eine geringe, weifse Trübung bleibt, und mit Ammoniumpolysulfid versetzt. Antimonsulfid geht in Lösung und wird in dieser Lösung in üblicher Weise bestimmt; Thallosulfid fällt aus, wird abfiltriert, vom Filter in eine Schale gespritzt, daselbst mit Salpetersäure zu Sulfat oxydiert und als

solches bestimmt. — Das Jod kann nach dieser Methode nur aus der Differenz ermittelt werden.

2. Wesentlich einfacher und bequemer ist folgendes Verfahren, welches auch eine direkte Bestimmung des Jods zuläfst: Die Substanz wird in gelinder Wärme und in fein gepulvertem Zustande mit verdünnter Weinsäurelösung digeriert. Sie zersetzt sich dabei vollständig unter Hinterlassung von gelbem Thallojodid, welches direkt auf dem Goochtiegel gewogen werden kann. Das Filtrat desselben wird auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in aliquoten Teilen einerseits das Antimon als Sulfid gefällt und bestimmt, andererseits das Jod titrimetrisch mittels Silbernitrat und Rhodanid ermittelt, wobei daran zu denken ist, dafs bereits das vorher gewogene Thallojodid einen nunmehr bekannten Teil des in der ursprünglichen Substanz vorhandenen Jods enthielt.

Die Bestimmung gab folgende Resultate:

I. 0.5270 g Substanz gaben 0.2784 g TlJ; ein Fünftel des Filtrates enthielt 0.0390 g J; zwei weitere Fünftel gaben 0.0388 g Sb_2O_4.

II. 0.6208 g Substanz gaben 0.3089 g TlJ; ein Fünftel des Filtrates enthielt 0.0465 g J; weitere zwei Fünftel gaben 0.0414 g Sb_2O_4.

III. 0.5121 g Substanz gaben 0.2530 g TlJ.

	Berechnet:	Gefunden:			
		I	II	III	Mittel
3 Tl	30.70	30.14	30.69	30.57	30.47
2 Sb	12.05	12.67	11.43	—	12.05
9 J	57.25	56.57	57.63	—	57.10
3 TlJ, 2 SbJ_3	100.00	99.38	99.75		

Für jede der drei Analysen, welche zum Teil von Herrn stud. S. Weinberg ausgeführt wurden, wurde Material verschiedener Darstellung benutzt.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. April 1908.

Die Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit.

I. Abhandlung.

Von

F. Richarz.

Mit 3 Figuren im Text.

Unter den Gesetzen aus dem Grenzgebiete von Chemie und Physik hat seit ihrer Entdeckung durch Dulong und Petit die annähernde Gleichheit der Atomwärmen bei den festen Elementen hervorragendes Interesse geboten sowohl für Chemiker durch die Bestimmung der Atomgewichte, als auch für Physiker durch die Frage nach der theoretischen Erklärung jener merkwürdigen Gleichheit. Ich will im folgenden, einem wiederholt von verschiedenen Chemikern geäufserten Wunsche gern Folge leisten und in einer chemischen Zeitschrift eine möglichst elementare, zusammenfassende Darstellung dieser Theorie geben, die ich in streng wissenschaftlicher Form in früheren Abhandlungen verstreut[1] erbracht habe. Dabei schliefse ich mich vielfach an meine ältere gemeinverständliche Darstellung des Satzes vom Virial an,[2] sowie an meinen Beitrag zu der Festschrift der Greifswalder Philosophischen Fakultät zu der fünfzigjährigen Doktorjubelfeier von Heinrich Limpricht.[3]

A. Gase.

Ausgangspunkt ist die Beziehung zwischen den beiden spezifischen Wärmen der Gase, derjenigen c_p für konstanten Druck und derjenigen c_v für konstantes Volumen, welche Beziehung aus dem Satz von der Äquivalenz von Wärme und Arbeit hervorgeht, und die von Julius Robert Mayer zuerst zur Berechnung des

[1] Sitzungsber. d. Phys. Ges. Berlin, 24. Februar 1893; *Wied. Ann. d. Phys.* 48 (1893), 708 u. 67 (1899), 704. — Marburger Sitzungsber. 12. Dez. 1906, S. 187.

[2] *Naturw. Rundschau* 9 (1894), 237.

[3] Greifswald 1900, bei F. W. Kunicke.

mechanischen Wärmeäquivalentes benutzt wurde. Da dieses gewöhnlich in Kilogrammetern als Einheit angegeben wird, sollen Meter und Kilogramm auch im übrigen als Einheiten genommen werden. Der Vollständigkeit halber werde die Beziehung hier abgeleitet. Ein Kubikmeter eines Gases, unter einem Drucke von einer Atmosphäre bei 0° in einem Zylinder von einem Quadratmeter Querschnitt eingeschlossen, werde um einen Grad erwärmt. Die einzige nachgebende Wand des Zylinders sei ein seinen Querschnitt ausfüllender (gewichtsloser) Kolben, der alsdann durch die Ausdehnung des Gases um α ($= {}^1/_{273}$) Meter gehoben wird. Der Druck einer Atmosphäre wirke auf die Fläche von 1 qm mit einer Kraft von p_0 Kilogramm(-Gewicht). Dann leistet das Gas, indem es diese Kraft auf eine Strecke von α Meter überwindet, eine Arbeit von $\alpha \cdot p_0$ Kilogrammeter. Dieser Arbeit ist das Plus an Wärmemenge äquivalent, welches dem Gase im Falle der Ausdehnung (bei konstantem Druck) zuzuführen ist, verglichen mit dem Falle konstanten Volumens, beidemal für 1° Erwärmung. [Dieses Plus hat, wie aus dem Vorigen ersichtlich, für gleiche Volumina verschiedener Gase denselben Wert.] Auf 1 kg des Gases bezogen wäre jenes Plus $= (c_p - c_v)$ grofse Calorien; wenn 1 cbm des Gases bei 0° und 1 Atmosphäre μ_0 Kilogramm wiegt, ist also das Plus $= (c_p - c_v) \cdot \mu_0$ Calorien, welche $(c_p - c_v) \cdot \mu_0 \cdot 424$ Kilogrammeter äquivalent sind. Mithin mufs sein:

$$(c_p - c_v) \cdot \mu_0 \cdot 424 = \alpha \cdot p_0 \qquad (1)$$

Die Zahlenwerte, aufser $\alpha = {}^1/_{273}$, sind $p_0 = 10330$ kg-Gewicht; die Masse μ_0 von 1 cbm ist für Luft 1.293 kg und für ein anderes Gas, dessen Dichtigkeit auf Luft bezogen gleich d sei, ist $\mu_0 = 1.293\, d$. Durch Einsetzen dieser Werte erhält man:

$$(c_p - c_v) = \frac{0.0691}{d} \qquad (2)$$

Nun verhält sich nach dem Avogadroschen Gesetz die Dichtigkeit d des Gases zu der gleich 1 gesetzten der Luft wie die Molekulargewichte. Bezeichnet man mit M das Molekulargewicht des Gases, mit M_l das mittlere Molekulargewicht der Luft ($= 2 \times 14.5$), so ist demnach:

$$d = M / M_l = M / 29$$

und also:

$$M \cdot (c_p - c_v) = 2.004 \qquad (3)$$

oder:

$$M \cdot c_v = M \cdot c_p - 2.004. \qquad (3^*)$$

Die rechte Seite läfst sich experimentell direkt voraussetzungslos für ein Gas bestimmen. Und zwar c_p durch calorimetrische Messungen. Das Molekulargewicht eines Gases wird, ebenfalls vollkommen frei von der Annahme, ob eine Molekel aus einem oder mehreren Atomen besteht, nach dem Gesetz von Avogadro durch Wägung direkt ermittelt: und so findet sich ganz allgemein die Molekularwärme eines Gases aus M und c_p nach Gleichung (3*).

Dabei ist $M \cdot c_v$, und nicht etwa $M \cdot c_p$ die Molekularwärme; denn c_p enthält ja aufser dem Energieinhalt des Gases auch das Äquivalent der äufseren Arbeit.

Zu den weiteren Überlegungen mufs die kinetische Gastheorie herangezogen werden. Ihr zufolge rührt der Druck eines Gases von dem Anprall der Molekeln gegen die Wände her. Hieraus folgt eine Beziehung zwischen Druck und lebendiger Kraft der Molekularbewegung, welche unter vereinfachenden Annahmen ebenfalls elementar ableitbar ist. Bei der wirklichen Bewegung kommen alle möglichen Richtungen der verschiedenen Molekeln vor, und für die Gröfse der Geschwindigkeit sind Werte, die einem bestimmten mittleren nahe liegen, am häufigsten; aber auch beträchtlich abweichende Werte kommen vor, nur um so seltener, je weiter sie vom Mittel differieren. An Stelle dieser wirklichen Bewegung denke man sich eine solche, bei welcher alle Molekeln der Gröfse nach dieselbe mittlere Geschwindigkeit besitzen, und die Bewegungsrichtungen derart verteilt sind, dafs in jedem Moment je ein Sechstel der Gesamtzahl nach rechts, nach links, nach oben, nach unten, nach vorn, nach hinten sich bewegt. Das Gas möge einen Raum erfüllen, in welchem man sich selbst stehend denke; der Raum sei nur nach vorwärts durch eine ebene feste Wand begrenzt, die sich nach oben, unten, rechts und links beliebig weit ausdehne. Dann können gegen diese Wand nur solche Molekeln anprallen, welche dem nach vorn sich bewegenden Sechstel der Gesamtzahl angehören. Gegen einen bestimmten Quadratmeter der Wand können von diesem Sechstel alle diejenigen anprallen, welche sich in einem auf der Wand senkrechten Prisma befinden, das jenes bestimmte Quadratmeter zur Grundfläche hat. In einer Sekunde endlich werden von diesen Molekeln alle diejenigen die Wand erreichen, welche zu

Anfang der Sekunde höchstens so weit von der Wand entfernt waren, dafs sie diese gerade zu Ende der Sekunde erreichen; also ein Sechstel derjenigen, welche sich in jenem Prisma von der Wand ab bis zu der Entfernung befinden, die von den Molekeln in einer Sekunde zurückgelegt wird, welche Entfernung also gleich ist der Geschwindigkeit u. Ist N die Gesamtzahl der Molekeln in einem Kubikmeter, so ist mithin die soeben bezeichnete Zahl $= {}^1/_6 \cdot Nu$. Die Einwirkung der Wand auf jede dieser Molekeln besteht nun darin, dafs die Geschwindigkeit u des heranfliegenden Teilchens beim Anprall in die gleich grofse, aber entgegengesetzt gerichtete des zurückgeworfenen verwandelt wird. Die vor dem Anprall vorhandene Bewegungsquantität $m \cdot u$ (Produkt aus Masse einer Molekel und Geschwindigkeit) wird zunächst zu Null vernichtet und dann eine gleich grofse, entgegengesetzte Bewegungsquantität mitgeteilt; die Gesamtänderung der Bewegungsquantität einer Molekel ist also in bezug auf Richtung und Gröfse gleich dem doppelten ihres nach dem Anprall vorhandenen Wertes, also $= 2\,mu$. Die Änderung der Bewegungsquantität für alle $\frac{N}{6}u$ in der Sekunde anprallenden Molekeln ist also gleich $\frac{N}{3}mu^2$; sie ist gleich dem Produkte aus Masse und Beschleunigung und ist mithin das Mafs der von dem betrachteten einen Quadratmeter der Wand auf das Gas übertragenen äufseren Kraft, oder des äufseren Drukes p. Dies gibt die Gleichung

$$p = \frac{N}{3} m u^2.$$

Wenn am betrachteten Quadratmeter die Wand verschiebbar ist (beweglicher Stempel), so mufs diese Kraft als Druck p von aufsen wirken, um die von der Seite des Gases her anprallenden Molekeln zurückzuwerfen, während der Stempel in Ruhe bleibt.

Nun ist die lebendige Kraft einer Molekel $= \frac{m}{2}u^2$, und da N die Zahl der Molekeln pro Kubikmeter war, ist $\frac{N}{2}mu^2$ die lebendige Kraft der Molekularbewegung in einem Kubikmeter des Gases. Nennt man L deren lebendige Kraft in einem zunächst beliebigen Volumen v, so ist also

$$\frac{N}{2} m u^2 = \frac{L}{v}$$

und die obige Gleichung wird

$$p v = \frac{2}{3} L$$

oder, wenn ich sie anwende auf 1 kg des Gases beim Druck p_o einer Atmosphäre und der Temperatur Null Grad:

$$p_o v_o = \frac{2}{3} L_o \tag{4}$$

Im allgemeinen ist L_0 nicht die gesamte lebendige Kraft der Molekularbewegung, sondern nur die der fortschreitenden Bewegung der Molekeln im Gegensatz zu den inneren Rotationen oder Oszillationen der Atome in den Molekeln; denn nur erstere kommt für den Druck gegen die Wände in Betracht. Beschränken wir uns aber zunächst auf Gase, deren Molekeln nur aus je einem Atom bestehen, so gibt es für diese keine intramolekulare Bewegung, und L_0 ist die gesamte lebendige Kraft für 1 kg. Bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes (— 273°) findet keine Molekularbewegung statt; wenn man von ihr ausgehend das Gas erwärmt bis zur Temperatur Null Grad, und zwar ohne dafs dabei äufsere Arbeit geleistet wird, also bei konstantem Volumen, so ist die lebendige Kraft L_0 das mechanische Äquivalent der bei dieser Erwärmung um 273° zugeführten Wärmemenge. Diese ist gleich $273 \cdot c_v$ Calorien, und also:

$$L_o = 424 \cdot 273 \cdot c_v \tag{5}$$

Aus (4) wird daher:

$$p_o v_o = \frac{2}{3} \cdot 424 \cdot 273 \cdot c_v.$$

Nun ist v_o oder das Volumen von 1 kg (bei 0° und Atmosphärendruck) nach dieser Definition $= 1 / \mu_o$; also:

$$c_v = \frac{3}{2} \cdot \frac{p_o}{\mu_o \cdot 424 \cdot 273}.$$

Man sieht aus dem Vergleich mit (1), dafs die rechte Seite das anderthalbfache von derjenigen der Gleichung (2) ist; also folgt:

$$c_v = \frac{3}{2} \cdot \frac{0.0691}{d}$$

und weiter, da für ein einatomiges Gas das Molekulargewicht M gleich ist dem Atomgewicht A, folgt ebenso wie (3) aus (2):

$$A \cdot c_v = 3.006 \tag{6}$$

Dies ist die Atomwärme eines einatomigen Gases, für welche also das Gesetz von DULONG und PETIT mit diesem Wert der Konstante gilt, und diese Ableitung[1] hat von dem Werte des Verhältnisses ($\varkappa = c_p / c_v$) der beiden spezifischen Wärmen keinen Gebrauch gemacht, was gegenüber meinen früheren Herleitungen neu ist.

Wenn daher für ein Gas aus spezifischer Wärme c_p und aus Gasdichte folgt, dafs die nach der zuerst abgeleiteten Gleichung (3*):

$$M \cdot c_v = M \cdot c_p - 2.004$$

berechnete Molekularwärme $M \cdot c_v$ den Wert von nahezu 3 hat, so folgt vollkommen selbständig aus der soeben abgeleiteten Gleichung ($A \cdot c_v = 3.006$), dafs

$$M = A$$

ist, d. h. dafs eine Molekel aus nur je einem Atom besteht.

Herr ROB. THOMAS hat in seiner Marburger Inauguraldissertation direkt experimentell bestimmt für Helium $c_p = 1.250$.[1] Nach Sir W. RAMSAY ist für Helium, ohne Hypothese, aus der Gasdichte bestimmt, das Molekulargewicht = 3.96[2], wobei dahingestellt bleibt, aus wieviel Atomen je eine Molekel besteht. Also wird für Helium:

$$M \cdot c_p - 2.004 = 3.96 \times 1.250 - 2.004 = 2.946$$

und hiermit also in der Tat bewiesen, dafs die Heliummolekel einatomig ist, in Übereinstimmung mit der aus $\varkappa = c_p / c_v$ von Sir W. RAMSAY gezogenen Schlufsfolgerung.

Für Argon hat WILH. DITTENBERGER in seiner Hallenser Inauguraldissertation (1897) $c_p = 0.1233$ bestimmt. Das Molekulargewicht von Argon ist nach RAMSAY = 39.92;[2] es folgt für Argon:

$$M \cdot c_p - 2.004 = 39.92 \times 0.1233 - 2.004 = 2.919$$

ebenfalls also in Übereinstimmung mit RAMSAYS Wert von $\varkappa$ die Einatomigkeit der Argonmolekel beweisend.

Für Gase mit mehr als einem Atom in den Molekeln ist nach CLAUSIUS zu unterscheiden zwischen der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molekeln, L unserer obigen Gleichungen, und der aufserdem noch vorhandenen intramolekularen lebendigen

[1] F. RICHARZ, Marb. Sitzungsber., Juli 1904, S. 61; Juli 1905, S. 93.
[2] F. KOHLRAUSCH, Lehrbuch d. prakt. Physik, 1905, S. 624.

Kraft Λ der Atome in den Molekeln, welche sich bezieht auf die Bewegungen relativ zum Schwerpunkte je einer der letzteren. Die gesamte Wärmeenergie ist — wenn etwaige andere kinetische und die potentielle Energie von der Temperatur unabhängig ist und also nicht in Betracht kommt:

$$U = L + \Lambda .$$

Nach CLAUSIUS ist zu setzen:

$$\Lambda = \varepsilon \cdot L$$

d. h. die intramolekulare Energie Λ wächst proportional der fortschreitenden Molekularenergie L; ε ist ein Faktor, der ersichtlich für einatomige Gase $= 0$ ist, und der um so gröſser ist, je mehr Atome in einer Molekel vorhanden sind. Statt (5) wird jetzt allgemein für die Temperatur von Null Grad:

$$U_0 = 424.273 \cdot c_v$$

oder:

$$L_0 (1 + \varepsilon) = 424 \cdot 273 \cdot c_v$$

und, da (4) ungeändert gilt:

$$p_0 v_0 = \frac{2}{3} \cdot \frac{424 \cdot 273 \cdot c_v}{1 + \varepsilon} .$$

Gegenüber den an (5) anknüpfenden Schluſsfolgerungen tritt also die Änderung ein, daß an Stelle von c_v jetzt $c_v : (1 + \varepsilon)$ tritt. Also folgt allgemein:

$$c_v = \frac{3}{2} \cdot \frac{0.0691}{d} \cdot (1 + \varepsilon)$$

und wegen $d = M/29$:

$$M \cdot c_v = 3.006 \cdot (1 + \varepsilon) \qquad (6^*)$$

BOLTZMANN[1] hat eine kinetische Theorie der mehratomigen Gase aufgestellt, die bei Gasen mit je 2 Atomen in einer Molekel für ε zu dem Werte 2/3 führt. Für sie müſste also werden:

$$M \cdot c_v = 5.01 .$$

Die experimentellen Bestimmungen von c_p und M, und deren Berechnung nach der für alle Gase gültigen Formel (3*) ergeben für eine Reihe von solchen, die den idealen Gasgesetzen nahe entsprechen:

[1] Vergl. z. B. KIRCHHOFF, Vorlesungen über Wärmetheorie, Teubner 1894, S. 171.

Tabelle 1.

	c_p	M	$M \cdot c_v$
Luft	0.2375	29	4.88
O_2	0.2175	32	4.96
N_2	0.2438	28	4.82
H_2	3.4090	2	4.82
NO	0.2317	30	4.95
CO	0.2450	28	4.86

Es findet sich also eine ziemlich gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Werte. Die Atomwärme bei einem zweiatomigen Gase müfste nach der Theorie werden und wird also in der Tat nach den Versuchen nahezu:

$$A \cdot c_v = 2.505\,.$$

Dies wäre hier die Konstante des Gesetzes von Dulong und Petit.

Bei anderen Gasen mit drei und mehr Atomen in der Molekel ergibt Boltzmanns kinetische Theorie mehratomiger Gase für den Faktor ε in Gleichung (6*) den Wert $\varepsilon = 1$. Das führt zu:

$$M \cdot c_v = 6.012$$

und bei einem dreiatomigen Gase zur Atomwärme:

$$A \cdot c_v = 2.004\,.$$

Schon hier und noch mehr bei höherer Atomzahl in der Molekel findet sich diese Theorie nur sehr mangelhaft bestätigt; das ist die Folge vor allem davon, dafs sie die potentielle Energie der Kräfte zwischen den Atomen einer Molekel nicht berücksichtigt.

B. Feste Körper.

Jetzt müssen wir den Übergang zum festen Aggregatzustande machen. Die mechanischen Analogien des zweiten Hauptsatzes führen, wie Boltzmann, Clausius und Helmholtz nachgewiesen haben, zu dem Schlusse, dafs die mittlere lebendige Kraft eines Atoms unabhängig von Substanz und Aggregatzustand bei gleicher Temperatur für alle Atome denselben Wert hat, und also auch um dieselben Beträge wie bei den Gasen mit steigender Tem-

peratur wächst.[1] Würde auch bei festen Elementen, wie bei den elementaren einatomigen Gasen, die zugeführte Wärmemenge ihr mechanisches Äquivalent nur in der lebendigen Kraft der Atombewegung haben, so müfste auch für alle festen Elemente[2] der in Gleichung (6) angegebene Wert für die Atomwärme gelten. Die innere Wärmeenergie besteht aber jetzt nicht mehr allein in der lebendigen Kraft der Atome, wie folgende Überlegung zeigt.

Bei festen Körpern schwankt jedes Atom um eine gewisse mittlere Lage umher. Wenn keine Wärmebewegung vorhanden wäre, also beim absoluten Nullpunkt der Temperatur, würde jedes Atom in seiner mittleren Lage ruhen; diese ist die Lage stabilen Gleichgewichts für die Kräfte, welche sämtliche benachbarten Atome auf das eine ins Auge gefafste Atom ausüben. Dafs in dieser Lage sich die sämtlichen Kräfte gerade das Gleichgewicht halten, heifst: es wirkt keine aus ihnen resultierende Gesamtkraft auf das Atom in der Ruhelage. Man kann das Atom vergleichen mit einer kleinen Kugel, welche freischwebt und nur gehalten wird durch Kautschukfäden, die von ihm aus nach allen Richtungen hin zu festen Punkten eines Gestells führen. Wird das Atom aus seiner Ruhelage entfernt, so heben sich die von den Nachbarn ausgeübten Kräfte nicht mehr auf, sondern geben eine Resultante, welche das Atom wieder in die Gleichgewichtslage zurückzuführen strebt. Die Wärmebewegung des Atoms geschieht unter dem Einflusse dieser Kräfte und wird elastischen Oszillationen ähnlich sein. Die molekulare Wirkung einer vom absoluten Nullpunkt der Temperatur an beginnenden Wärme-

[1] Vergleiche hierzu die Arbeit von N. Schiller: „Eine Bemerkung über die Beziehung zwischen der absoluten Temperatur und der kinetischen Energie eines thermodynamischen Systems", *Ann. Phys.* 22 (1907), 573. Er findet obigen Schlufs erfüllt bei vollkommenen Gasen, bei solchen, die der Zustandsgleichung von van der Waals folgen, und bei festen oder flüssigen Körpern, wenn insbesondere die spezifische Wärme von der Temperatur unabhängig ist, was mit den im folgenden entwickelten Gültigkeitsbedingungen für das Gesetz von Dulong und Petit übereinstimmt. Dabei ist, wie in unserer Gleichung (7), weiter unten S. 367, auch Herrn Schillers spezifische Wärme c diejenige bei konstantem Volumen, was aus seiner Gleichung (2) ersichtlich ist, wenn es auch von ihm nicht ausdrücklich hervorgehoben wird.

[2] Unsere Betrachtungen können, wie das Gesetz von Neumann beweist, auch auf viele chemische Verbindungen ausgedehnt werden, für welche die Molekularwärme gleich ist der normalen Atomwärme 6.3 des Dulong-Petitschen Gesetzes multipliziert mit der Zahl der Atome in einer Molekel. Solche Verbindungen können, wenn im folgenden von festen Elementen die Rede ist, mit einbegriffen werden.

zufuhr ist nun eine doppelte: Erstens erhält jedes Atom lebendige Kraft, welche mit steigender Temperatur dieser proportional wächst. Infolge der erhöhten lebendigen Kraft wächst aber auch von Null anfangend die mittlere Entfernung jedes Atoms von seiner Gleichgewichtslage, so wie eine im Kreis herumgeschwungene Bleikugel, welche an einem Kautschukband gehalten wird, dieses um so länger auszieht, und sich um so weiter von der Hand entfernt, je schneller die Kugel geschwungen wird. Bei der Vermehrung dieser Entfernung sind die Kräfte zu überwinden, welche das Atom in seine Gleichgewichtslage zurückzuführen suchen; die Arbeit, welche dabei gegen diese Kräfte zu leisten ist, ist der zweite Teil der Leistung einer Wärmezufuhr. Wir wollen nun den Wert dieser Arbeit ermitteln, den wir von der Ruhelage an gerechnet mit W bezeichnen.

In der Gleichgewichtslage des betrachteten Atoms heben sich die von den Nachbarn ausgeübten Kräfte gerade gegenseitig auf. Es soll nun angenommen werden, dafs der Schwerpunkt des Atoms sich nur um Abstände aus der Gleichgewichtslage entfernt, welche klein sind gegen seine Abstände von den Schwerpunkten der benachbarten Atome.[1] Dann ändern sich auch die Kräfte, welche ja von letzteren Abständen abhängen, nur wenig gegenüber ihren Werten in der Gleichgewichtslage, wo sie sich gerade aufhoben. Die resultierende Kraft, welche das Atom zur Ruhelage zurückführen will, und welche in dieser Lage selbst gleich Null ist, entfernt sich dann auch bei wachsender Entfernung des Atoms aus der Ruhelage nicht viel vom Werte Null, und kann daher zunächst für eine kleine Entfernung aus der Ruhelage einfach als dieser Entfernung proportional betrachtet werden. Von solcher Art wie diese Kraft, welche also einen Massenpunkt nach seiner Gleichgewichtslage zurückzuführen sucht und seiner Entfernung von dieser proportional ist, sind auch die elastischen Kräfte; die Bewegung des Atoms kann also ganz so wie elastische Oszillationen in geradliniger, elliptischer oder kreisförmiger Bahn erfolgen. Nehmen wir an, dafs alle Atome sich in Kreisbahnen um ihre Gleichgewichtslage bewegen. Bei einer solchen Bewegung mit konstantem Abstande von der Ruhelage ist die Geschwindigkeit konstant, wie aus

[1] Dafs es sich in meiner Theorie um die Abstände der Atomzentren voneinander handelt, hat J. Traube in seinem 1904 bei Enke, Stuttgart, schienenen „Grundrifs der physikalischen Chemie“, S. 41, übersehen.

dem Flächensatz ohne weiteres ersichtlich. Das Atom hat also eine konstante Bewegungsenergie; wegen seines unveränderlichen Abstandes von der Gleichgewichtslage im Mittelpunkt hat es auch eine konstante Energie der Lage,[1] welche gleich ist der oben mit W bezeichneten Arbeit.

Diese bei einem Atom eines festen Körpers nach dem Obigen hinzukommende Energie der Lage hat nun eine jener Energie der Bewegung gleiche Gröfse. Dies läfst sich sehr allgemein und streng beweisen mit Hilfe des CLAUSIUSschen Virialsatzes.[2] Ich will hier diejenige Ableitung bringen, die ich mit Rücksicht auf die Chemiker,

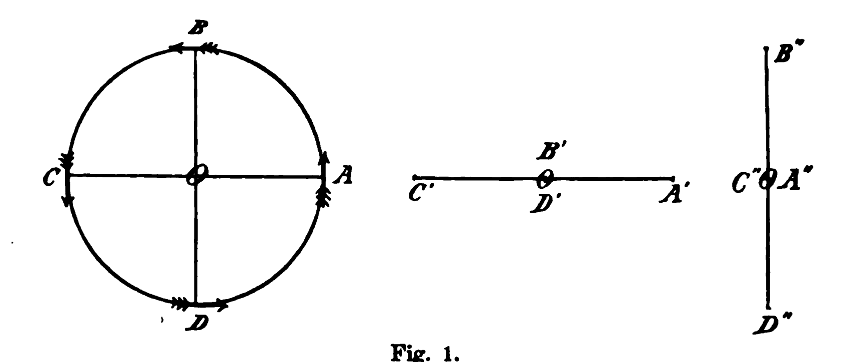


Fig. 1.

für die das Gesetz von DULONG und PETIT doch auch von so grofser Wichtigkeit ist, unter vereinfachenden Annahmen seit vielen Jahren in der elementar-theoretischen Ergänzungsvorlesung zur Experimentalphysik vortrage.

Je lebhafter die Wärmebewegung der Atome auf ihren kreisförmig gedachten Bahnen ist, um so gröfser wird auch der Abstand des schwingenden Atoms von der Gleichgewichtslage sein; je gröfser die kinetische Energie, um so gröfser auch die potentielle.

Die kreisförmige Bewegung $ABCD$ (Fig. 1) können wir bei solchen pendelartigen Schwingungen in eine horizontale und eine vertikale oszillatorische Komponente zerlegen: $A'B'C'D'$ und $A''B''C''D''$. Bei A besteht nur die vertikale, bei B nur die horizontale Ge-

[1] Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, dafs die Ausstellung, die HAPPEL, *Ann. d. Phys.* 13 (1904), 340, an der strengen Theorie macht, bereits in meiner zweiten Abhandlung, *Wied. Ann.* 48 (1893), 710, Anm. 2, berücksichtigt war. Es heifst dort, dafs die mittlere Gleichgewichtslage eines Atoms unverändert bleibt. HAPPEL hat dies noch mathematisch nachgewiesen.

[2] F. RICHARZ, *Wied. Ann.* 48 (1893), 468 u. 708.

schwindigkeitskomponente usw. Ist die eine Komponente gleich Null, so wird die andere gleich der konstanten Kreisgeschwindigkeit.

In dem Augenblicke, in welchem das Atom den Punkt A passiert, denke ich mir seine lebendige Kraft weggenommen: Bleibt noch die potentielle Energie. Wenn ich das nunmehr in A ruhend gedachte Atom wieder loslasse, beschreibt es alsdann die Oszillation $A'B'C'D'$. Auf dem Wege von A' bis B' hat sich seine gesamte potentielle Energie in kinetische umgewandelt; die letztere in B' ist aber gleich derjenigen der Kreisbewegung in B, d. h. der konstanten kinetischen Energie der Kreisbewegung überhaupt.

Die potentielle Energie des kreisenden Atoms zunächst in A, aber auch in jeder Lage der Kreisbahn, ist also gleich der kinetischen. Jene potentielle Energie ist aber nichts anderes als die Arbeit W, welche zu leisten ist bei der Überführung des Atoms aus der Ruhelage bis in den konstanten Abstand der Bahn von ihr.

Wie wir oben sahen, ist das mechanische Äquivalent der einem festen Elemente vom absoluten Nullpunkt an zugeführten Wärmemenge gleich der lebendigen Kraft der Atombewegung plus der mit W bezeichneten Arbeit, welche, wie eben bewiesen, für jedes Atom gleich ist der lebendigen Kraft. Also ist jene Wärmemenge äquivalent der doppelten lebendigen Kraft. Wäre sie der einfachen lebendigen Kraft aller Atome äquivalent, so würde, wie auf Seite 363 bis 364 auseinandergesetzt, die Atomwärme denselben Wert wie nach Gleichung (6) für einatomige Gase haben. Sie hat also für feste Elemente den doppelten Wert; und wenn wir mit C_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen desselben Elementes in festem Zustande bezeichnen, für welches c_v diejenige im einatomigen Gaszustande war, so ist $A \cdot C_v = 2A \cdot c_v$ und

$$A \cdot C_v = 6.012 \qquad (7)$$

Wir finden also für alle festen Elemente denselben Wert, und zwar einen Wert, welcher dem experimentell ermittelten schon sehr nahe kommt.

Experimentell bestimmt man aber die spezifische Wärme fester Körper nicht bei konstantem Volumen, sondern bei freier Ausdehnung unter konstantem Druck, nämlich demjenigen einer Atmosphäre. Die gegen letztere geleistete äufsere Arbeit ist bei festen Körpern infolge ihrer geringen thermischen Ausdehnung verschwindend klein. Aber durch die Ausdehnung werden auch die mittleren Entfernungen

der Atome voneinander vergrößert, und dabei muss Arbeit geleistet werden gegen die Kohäsionskräfte zwischen den verschiedenen Atomen. Deshalb ist, aber aus einem ganz anderen Grunde als bei den Gasen, auch bei den festen Körpern die spezifische Wärme C_p bei konstantem Druck gröfser als die bei konstantem Volumen C_v. Das Verhältnis der beiden läfst sich berechnen erstens nach einer Formel von CLAUSIUS, welche die Kenntnis der thermischen Ausdehnung und der Kompressibilität voraussetzt; zweitens nach Beobachtungen von EDLUND aus der adiabatischen Temperaturveränderung bei plötzlicher elastischer Dehnung. Für Silber, Gold, Kupfer, Platin, Eisen war in dieser Weise das Verhältnis $K = C_p/C_v$ schon länger bekannt; ich habe bereits im Jahre 1893 noch die Berechnung für Aluminium, Blei und Zink hinzugefügt.[1] Man findet[2] Werte von 1.01 bis 1.15, und infolge dessen ergeben sich aus (7) Werte für die Atomwärme:

$$A \cdot C_p = 6.072 \text{ bis } 6.914 \tag{8}$$

Da K für die verschiedenen Elemente verschiedene Werte hat, ergibt unsere Theorie als Atomwärme, berechnet für die spezifische Wärme bei konstantem Druck, wie sie tatsächlich aus den Versuchen angegeben wird, nicht mehr dieselbe Zahl für alle festen Elemente; wenn K für andere als die aufgeführten Substanzen etwa gröfsere Werte als 1.15 hat, so ergeben sich theoretisch auch noch gröfsere Werte für die Atomwärme, als 6.914. Hierdurch können die kleineren beobachteten Abweichungen vom Mittelwert der Atomwärme erklärt werden, die gar nicht als Ausnahmen anzusehen sind; denn man sieht, dafs für $A \cdot C_p$ die Theorie gar nicht genau ein und denselben Wert für alle Elemente ergibt, vielmehr Abweichungen geradezu sogar fordert. Nicht aber kann man hierauf zurückführen, dafs für manche Substanzen Werte gefunden werden, die kleiner als der theoretische der Gleichung (7) sind, und zwar zum Teil bekanntlich bedeutend kleiner.

---

[1] Herr G. N. LEWIS, *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 200, hat kürzlich, ohne meine alten darauf bezüglichen Arbeiten zu zitieren, dieselben Berechnungen auch noch für andere Substanzen ausgeführt. Er wendet seine Berechnungen umgekehrt an als ich oben: aus den beobachteten Werten von $A \cdot C_p$ berechnet er die Werte von $A \cdot C_v$, und findet, entsprechend meiner Theorie, für letztere Werte bessere Übereinstimmung bei verschiedenen Substanzen, als für erstere.

[2] Bei Benutzung auch der neueren Kompressibilitätsbestimmungen von TH. W. RICHARDS, *Zeitschr. phys. Chem.* 61 (1907), 77 u. 183.

Die Erklärung dieser grofsen Abweichungen ist vielmehr darin zu suchen, dafs die Verrückungen eines Atomschwerpunktes aus seiner Gleichgewichtslage nicht für alle Substanzen klein sind gegen die Abstände von den Schwerpunkten der benachbarten Atome. Wenn dies nicht der Fall ist, kann die Kraft, welche das Atom in seine Gleichgewichtslage zurückzuführen strebt, nicht mehr einfach der Entfernung aus dieser proportional gesetzt werden, sondern befolgt ein komplizierteres Gesetz.

Die Bewegungen des Atoms sind dann nicht mehr einfach elastische Oszillationen; sie können also auch nicht mehr als kreis-

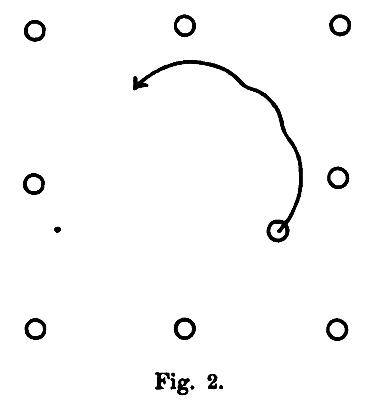


Fig. 2.

förmige angesehen werden. Damit die Bahn eines Atoms eine kreisförmige sein kann, mufste ja angenommen werden, dafs die Verrückungen des Atomschwerpunktes aus seiner Gleichgewichtslage klein sind gegenüber seinem Abstand von den Schwerpunkten der Nachbaratome. Ist das nicht der Fall, so macht sich der letzteren Einflufs auf die Gestalt der Bahn störend bemerkbar. Die Bahn ist dann nicht mehr kreisförmig, sondern hat etwa Ausbuchtungen in der Nähe eines Nachbaratoms, ganz ähnlich den gegenseitigen „Störungen" der Planeten in ihren elliptischen Bahnen, wenn sie einand ernahe kommen, wie, übertrieben grofs gezeichnet, durch Fig. 2 veranschaulicht werden soll. Da gleichzeitig auch die Nachbarn sich bewegen, werden die Bahnen noch unregelmäfsiger. Jedoch ist es vorerst nicht nötig, über die Gestalt der Bahn des Atoms in solchen Fällen etwas Näheres auszusagen. Ohne die früher anzunehmende Regelmäfsigkeit der Bewegungen folgt auch nicht mehr, wie auf S. 365—367 bewiesen, dafs die mit W bezeichnete Arbeit gleich ist der lebendigen Kraft der Atombewegung. Damit ergibt sich auch

für die Atomwärme $A \cdot C_v$ ein anderer Wert als der in Gleichung (7) berechnete; d. h. die betreffende Substanz folgt nicht dem Gesetz von DULONG und PETIT. Zwar wird auch in diesen Fällen im allgemeinen noch W gleichzeitig mit der lebendigen Kraft wachsen, aber nicht mehr dieser gleich, und auch nicht mehr ihr proportional, sondern in komplizierterer Weise. Die lebendige Kraft der Atome wird auch jetzt, wie immer, proportional der absoluten Temperatur sein; die Summe von lebendiger Kraft und Arbeit W aber nicht mehr. Daraus folgt, dafs auch die dieser Summe äquivalente Wärmezufuhr, vom absoluten Nullpunkt an gerechnet, nicht mehr der absoluten Temperatur proportional sein wird; d. h. einer Erwärmung um je einen Grad entspricht bei verschiedenen Temperaturen nicht mehr dieselbe Wärmezufuhr, oder die spezifische Wärme ist nicht mehr konstant, sondern mit der Temperatur veränderlich. Dafs dies bei festen Elementen, welche dem Gesetz von DULONG und PETIT nicht folgen, in der Tat in starkem Mafse der Fall ist, hat zuerst Herr H. F. WEBER gefunden.

Überlegt man ferner, unter welchen Umständen die Voraussetzung am wenigsten erfüllt ist, dafs die Verrückungen eines Atoms klein seien gegen die Abstände von den benachbarten Atomen, so gelangt man zu einer Vermutung, bei welchen Elementen die gröfsten Abweichungen vom DULONG-PETIT'schen Gesetze zu erwarten sind.

Jene Annahme wird ceteris paribus zunächst um so weniger erfüllt sein, je kleiner die Abstände zwischen den Atomen sind. Ein Mafs für diese Abstände bildet der einem Atome innerhalb des betreffenden Körpers zukommende Raum; dieser ist gleich dem der Masseneinheit zukommenden Raume (spezifisches Volumen) multipliziert mit der Masse eines Atoms (Atomgewicht) und wird bekanntlich Atomvolumen genannt. Die drei festen Elemente, welchen die kleinsten Atomvolumina zukommen, siehe Fig. 3, sind Kohlenstoff, Bor, Beryllium; sie zeigen zugleich bei gewöhnlicher Temperatur die gröfsten Abweichungen vom DULONG-PETITschen Gesetze, wie die Tabelle 2 auf Seite 371 zeigt.

Die Tabelle ist für höhere Atomgewichte nicht fortgesetzt, weil bei ihnen nur noch kleinere Abweichungen vom Gesetz von DULONG und PETIT vorkommen; die stärkste ist noch Ag mit 5.8. Bei Elementen mit verschiedenen allotropen Modifikationen sind die kleinsten Werte für die spezifische Wärme eingeführt, worauf ich noch in der II. Abhandlung zurückkommen werde.

Tabelle 2.

Atomwärmen bei mittleren Temperaturen für die festen Elemente mit steigenden Atomgewichten von 7 bis 80:

Li	Be	B kryst.	C Diam.	Na	Mg	Al	Si kryst.	P rot	S rhomb.	K
5.8	3.6	2.8	1.4	6.9	5.7	5.6	4.2	5.7	5.5	7.2

Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As grau	Se kryst.
6.2	5.1	5.4	5.9	5.9	5.8	6.0	5.6	5.8	5.8	6.2	6.6

Zweitens werden unter sonst gleichen Umständen bei derselben Temperatur, also bei gegebener lebendiger Kraft, die Atome um so

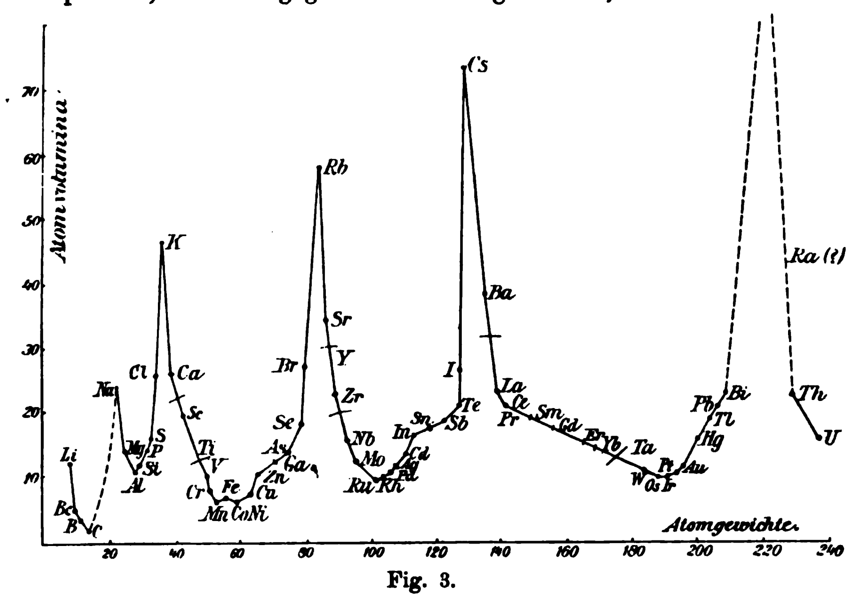


Fig. 3.

größsere Geschwindigkeiten annehmen, je kleiner ihre Masse, also das A t o m g e w i c h t ist. Um so weiter werden sie sich also auch ceteris paribus infolge der Wärmebewegung von ihrer Gleichgewichtslage entfernen, und um so weniger wird die Voraussetzung der Gültigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes erfüllt sein.

Fafst man beide Ursachen zusammen, so ergibt sich, dafs bei dem Zusammentreffen von kleinem Atomvolumen und kleinem Atomgewichte Abweichungen von dem Gesetze von Dulong und Petit am ehesten zu erwarten sind. Dies bestätigt sich, wie die folgenden K

örterungen zeigen, vollständig. Ordnet man die festen Elemente nach der Gröfse ihres Atomgewichtes, so fallen und steigen bekanntlich in der so geordneten Reihe die Atomvolumina periodisch, wie Fig. 3 zeigt;[1] für die Elemente mit einem Atomgewichte bis zu 39 (K) siehe Tabelle 2 befolgen nur diejenigen das Gesetz von Dulong und Petit einigermafsen, welche den ersten Maximis des Atomvolumens entsprechen: Lithium, Natrium und Kalium. Bei diesen drei Alkalimetallen wird die Kleinheit des Atomgewichtes in bezug auf ihre Begünstigung der Abweichungen paralysiert durch das sehr grofse Atomvolumen. Zwischen Lithium und Natrium liegen die Elemente Beryllium, Bor, Kohlenstoff, welche die gröfsten Abweichungen von dem Gesetze von Dulong und Petit zeigen, weil bei ihnen Kleinheit des Atomgewichtes und des Atomvolumens am stärksten zusammentreffen. Kleinere, aber immer noch erhebliche Abweichungen zeigen die zwischen Natrium und Kalium liegenden Elemente Magnesium, Aluminium, Silicium, Phosphor, Schwefel, die ein nicht gar so kleines Atomvolumen wie Be, B, C haben, das aber auch weniger Einflufs hat wegen des gröfseren Atomgewichtes. Wie Tabelle 2 und Fig. 3 zeigen, macht für Atomgewichte von K = 39 aufwärts den Einflufs des dritten Minimums in dem Atomvolumen sich auch noch in Abweichungen vom Normalwert der Atomwärme geltend, was erst jetzt infolge der fortgeschritten sichereren Bestimmungen der spezifischen Wärmen erkennbar geworden ist; aber infolge der höheren Atomgewichte nur noch sehr abgeschwächt. Vom Atomgewicht 80 aufwärts macht sich bei gewöhnlicher Temperatur der Einflufs des vierten Minimums der Atomvolumina wie oben erwähnt nicht mehr stärker geltend, als dafs Ag die Atomwärme von nur 5.8 aufweist.

Allgemein wird Erwärmung vermutlich den Einflufs kleinen Atomvolumens vermindern dadurch, dafs die sehr kleinen Atomabstände vergröfsert werden; in der Tat fand ja H. F. Weber beim Erhitzen Annäherung der zu kleinen Atomwärmen an den Normalwert. Umgekehrt wird Abkühlung vermutlich durch die Annäherung der Atome die Abweichungen vermehren.

Dies erfährt höchst erfreuliche Bestätigungen durch die sehr schönen Versuche von U. Behn,[2] und zwar sowohl in bezug auf die Abweichungen von der normalen Atomwärme, als auch in bezug auf

---

[1] Diese Figur ist gegenüber früheren Darstellungen vervollständigt worden von Carl Benedicks, diese Zeitschr. **39** (1904), 46.

[2] U. Behn, *Ann. d. Phys.*, IV. Folge, **1** (1900), 257.

den Schlufs,[1] dafs mit solcher gleichzeitig starke Abhängigkeit von der Temperatur auftreten mufs. Herr Behn findet erstens, dafs die spezifischen Wärmen um so stärker mit fallender Temperatur unter den Normalwert abnehmen, je kleiner das Atomgewicht ist, wenn also Abkühlung und kleines Atomgewicht, die Abweichungen begünstigend, zusammenwirken. (Tafel II seiner Abhandlung.) Infolge dessen hat Pb (= 207) auch bei tiefen Temperaturen von — 186° C. noch die Atomwärme (Tabelle 3 bei Herrn Behn) 6.0; für Atomgewichte = 195 bis 107 bei Pt, Ir, Sb, Sn, Cd, Ag liegt die Atomwärme um 5.4 herum; Pd und Zn (106 bzw. 65.4) haben die Atomwärme 5.2; Cu, Ni, Fe, Al, Mg (64 bis 24) Atomwärme um 4.3; Graphit hat bei diesen tiefen Temperaturen nur noch eine Atomwärme von 0.9. So zeigt sich also der Einflufs kleinen Atomgewichtes in viel stärkerem Mafse als bei gewöhnlicher Temperatur.

Zweitens hat Herr U. Behn folgendes sehr interessante Resultat in bezug auf den Einflufs der Kleinheit des Atomvolumens gefunden. Wie sehr sich dieser in der Nähe des 1., 2. und auch noch 3. Minimums für die periodische Kurve der Atomvolumina bei der Anordnung nach steigenden Atomgewichten geltend macht durch Abweichung vom Normalwert der Atomwärme und durch die von unserer Theorie geforderte gleichzeitige starke Temperaturabhängigkeit, wie sie schon von F. H. Weber für Be, B, C, Si, P, S erkannt wurde, haben wir bereits besprochen. Behn wies nun weiter noch nach, dafs auch für die Elemente mit kleinem Atomvolumen in der allernächsten Nähe des 3., 4., und 5. Minimums der Kurve (Fig. 3) die spezifische Wärme bei Abkühlung in stärkerem Mafse abnimmt, als für die in bezug auf das Atomgewicht benachbarten, welchen aber gröfsere Atomvolumina zukommen (siehe Tafel II und die Figur auf S. 268 bei Herrn Behn); so für Fe, Ni, stärker als für Cu und Zn; für Pd und Ag stärker als für Cd, Sn, Sb; für Ir und Pt stärker als für Pb. Dieser Unterschied ist so erheblich, dafs folgendes Verhalten resultiert: Bei gewöhnlicher Temperatur haben Fe, Ni entsprechend ihrem etwas kleineren Atomgewicht gröfsere spezifische Wärmen als Cu und Zn; infolge der starken Abnahme bei Abkühlung kehrt sich bis — 186° C. das Verhältnis um; dasselbe gilt für Pd und Ag im Vergleich mit Cd, Sn, Sb; für Ir und Pt im Vergleich mit Pb. Herr A. Wigand[2] hat diese Behnschen Resultate

[1] Siehe oben S. 369—370.

[2] F. Richarz, Marburger Sitzungsber., November 1905, S. 100. — A. Wiga[illegible] Marburger Inauguraldissertation, I. Teil, 1905; *Ann. d. Phys.* 22 (1907), siehe insbesondere die Tafel.

durch die Ergebnisse neuerer Messungen vervollständigt und gezeigt, dafs in bezug auf das vorstehend bezeichnete Verhalten bei gewöhnlicher und bei tiefer Temperatur sich dem Fe und Ni anschliefst Co, zum Teil auch Cr und Mn; dem Sb sich anschliefst Te; dem Ir und Pt teilweise sich anschliefst W; und dem Pb sich anschliefst Bi und teilweise Tl.

So bestätigt sich die Theorie in vielseitigster Weise gerade bei Erklärung der Abweichungen vom Gesetze von Dulong und Petit.

Marburg i. H., Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1908.

Die Bestimmung von Vanadin- und Molybdänsäure nebeneinander.

Von

GRAHAM EDGAR.[1]

Für die Bestimmung von Vanadin- und Molybdänsäure neben-nander ist neuerdings von GLASMANN[2] eine Methode vorgeschlagen orden, die basiert ist auf die verschiedene Reduktionswirkung von ink und Magnesium auf die salzsauren Lösungen dieser Säuren. ı einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium[3] ist gezeigt orden, dafs die Einwirkung des Magnesiums unregelmäfsig verläuft ıd nicht für ein genaues quantitatives Verfahren geeignet ist. anadinsäure wird jedoch durch eine Säule von amalgamiertem Zink ı Dioxyd reduziert, und kann durch Titration mit Kalium-rmanganat bestimmt werden, wenn die Vorlage mit einer Lösung n Ferrialaun beschickt ist, wodurch die Oxydationswirkung der ıft verhindert wird.[4] Dafs Molybdänsäure unter denselben Be-ngungen zu Mo_2O_3 reduziert wird, hat DUDLEY[5] und unabhängig n ihm RANDALL[6] gezeigt. Da nun einerseits Vanadinsäure durch hwefeldioxyd leicht zu Tetroxyd reduziert wird, während anderer-its Molybdänsäure unter geeigneten Bedingungen der Azidität ıd Konzentration keine Reduktion erfährt, so liegt der Gedanke he, diese zwei verschiedenen Reaktionen für die Bestimmung der iden Säuren nebeneinander zu verwenden. Zur Feststellung der dingungen, unter denen Molybdänsäure von Schwefeldioxyd nicht ıgegriffen wird, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei nen Lösungen von Molybdänsäure verschiedener Konzentrationen, e mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure angesäuert waren, in r Siedehitze verschieden lange Zeit mit Schwefeldioxyd behandelt

---

[1] Aus dem Amer. Journ. Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von KOPPEL-Berlin.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38, 600.

[3] GOOCH und EDGAR, *Am. Journ. Sc.* 25, 233. — *Z. anorg. Chem.* 58, 39.

[4] GOOCH und EDGAR, l. c.

[5] Nicht veröffentlichte Privatmitteilung von Prof. HENRY FAY.

[6] *Am. Journ. Sc.* 24. Okt. 1907.

wurden. Den Überschufs des letzteren entfernte man durch Kochen der Lösung unter Einleitung von Kohlendioxyd und den Reduktionsgrad bestimmte man durch Titration mit etwa $^1/_{10}$-norm. Kaliumpermanganat. Den Gehalt der Molybdänsäurelösung bestimmte man nach dem Verfahren von RANDALL[1] und durch Verdampfen eines Teiles zur Trockne und Erhitzen auf niedere Rotglut. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Volumen der Lösg. ccm	MoO_3 g	H_2SO_4 $d = 1.84$ ccm	Behandlungsdauer mit SO_2, Min.	$KMnO_4$, 0.1004-norm. ccm	Farbe der Lösung
25.0	0.200	schwach sauer	10	0.15	hellblau
35.0	0.200	0.5	10	0.05	schwachblau
50.0	0.200	1.0	10	0.0	farblos
75.0	0.200	2.0	10	0.0	„
50.0	0.200	2.0	30	0.0	„
25.0	0.200	5.0	10	0.0	„
25.0	0.400	5.0	10	0.0	„
50.0	0.400	5.0	10	0.0	„
50.0	0.400	10.0	10	0.0	„
50.0	0.400	15.0	10	0.0	„

Es zeigt sich, dafs, wenn die Konzentration nicht gröfser als 0.2 g MoO_3 in 50 ccm Lösung, und die Azidität nicht geringer als 1 ccm Schwefelsäure ($d = 1.84$) in demselben Volumen ist, die Molybdänsäure nicht reduziert wird, und dafs auch bei einer Konzentration von 0.4 g in 25 ccm keine Reduktion eintritt, wenn die Azidität auf 5 ccm Schwefelsäure erhöht wird.

Es kam dann eine Reihe von Versuchen zur Ausführung, bei denen Lösungen mit Vanadin- und Molybdänsäure auf 75 ccm verdünnt, mit 2—3 ccm starker Schwefelsäure angesäuert und in der Siedehitze einige Minuten mit Schwefeldioxyd behandelt wurden, bis die klare Blaufärbung vollständige Reduktion der Vanadinsäure zu Tetroxyd anzeigte. Durch Kochen und Einleiten eines Kohlendioxydstromes wurden die letzten Spuren von Schwefeldioxyd entfernt. Die Titration erfolgte dann durch etwa $^1/_{10}$-norm. Kaliumpermanganat und die Vanadinsäure wurde berechnet nach der Formel:

$$5\,V_2O_4 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 5\,V_2O_5 + K_2SO_4 + MnSO_4 + 3\,H_2O.$$

[1] l. c.

Sodann wurden 100 ccm heifses Wasser, 125 ccm 2.5 $^0/_0$ige Schwefelsäure, hierauf die Lösung und sodann wieder 100 ccm Schwefelsäure und 200 ccm heifses Wasser langsam durch die Säule von amalgamiertem Zink im Jonesreduktor gegossen; die Vorlage enthielt eine Lösung von Eisenalaun. Die heifse Lösung titrierte man mit $^1/_{10}$-norm. Kaliumpermanganat, wobei zur Entfärbung des Ferrisalzes etwas Phosphorsäure zugesetzt wurde.

Tabelle 2.

Ferrialaun 10 % ccm	Sirup. Phosphorsäure, ccm	0.1052-n. $KMnO_4$ ccm (1 Titration)	0.1052-n. $KMnO_4$ ccm (2 Titration)	V_2O_5, angew. als $NaVO_3$ g	MoO_3, angew. als $(NH_4)_2MoO_4$ g	V_2O_5 gef. g	MoO_3 gef. g	Fehler im V_2O_5 g	Fehler im MoO_3 g
50	8	11.95	74.15	0.1144	0.1930	0.1146	0.1934	+0.0002	+0.0004
50	8	11.95	74.00	0.1144	0.1930	0.1146	0.1926	+0.0002	−0.0004
50	8	11.94	74.20	0.1144	0.1930	0.1145	0.1936	+0 0001	+0.0006
25	4	5.97	37.10	0.0572	0.0965	0.0572	0.0965	0.0000	0.0000
25	4	5.97	37.05	0.0572	0.0965	0.0572	0.0962	0.0000	−0.0003
25	4	5.98	37.12	0 0572	0.0965	0.0573	0.0963	+0.0001	-0.0002
35	6	11.95	55.0	0.1144	0.0965	0.1146	0.0967	+0.0002	+0.0002
35	6	11.95	55.0	0.1144	0.0965	0.1146	0.0967	+0.0002	+0.0002
35	6	11.96	54.86	0.1144	0.0965	0.1147	0.0958	+0.0003	−0.0007
65	10	17.92	92.0	0.1716	0.1930	0.1719	0.1931	+0.0003	+0.0001
65	10	17.94	92.05	0.1716	0.1930	0 1720	0.1931	+0.0004	+0.0001
65	10	17.92	92.02	0.1716	0.1930	0.1719	0.1932	+0.0003	+0.0002

Da die Reduktion der Vanadinsäure in diesem Falle bis zu VO_2 geht, so zieht man zur Berechnung der Molybdänsäure die mit 3 multiplizierte Anzahl der bei der ersten Titration verbrauchten Kubikzentimeter Permanganat von der hier verbrauchten Menge ab; die Differenz ist die Anzahl Kubikzentimeter, die zur Oxydation von Mo_2O_3 zu MoO_3 verbraucht sind. Die in Tabelle 2 zusammengestellten Resultate zeigen, dafs Molybdänsäure und Vanadinsäure nebeneinander nach dem angegebenen Verfahren leicht und sicher bestimmt werden können. — Zum Schlusse möchte der Verfasser Herrn Professor F. A. Gooch für seine Unterstützung und die freundlichen Ratschläge bei dieser Untersuchung seinen Dank aussprechen.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1908.



Die Bestimmung von Eisen durch Kaliumpermanganat nach Reduktion mit Titanosulfat.

Von

H. D. Newton.[1]

Knecht[2] hat zuerst auf die Anwendung des Titansesquioxyds und seiner Salze bei volumetrischen Operationen hingewiesen, wo ein schnell wirkendes starkes Reduktionsmittel erforderlich ist. Etwas später veröffentlichte derselbe Autor gemeinsam mit E. Hibbert[3] ein Verfahren zur direkten Titration von Ferrichlorid mit einer Normallösung von Titanochlorid unter Anwendung von Kaliumrhodanid als Indicator; die Reduktion zwischen den beiden Salzen findet nach der folgenden Gleichung statt:

$$FeCl_3 + TiCl_3 = FeCl_2 + TiCl_4.$$

Nach diesen Autoren gibt diese Methode mit grofser Schnelligkeit ausgezeichnete Resultate. Die einzige erforderliche Vorsichtsmafsregel ist, dafs die Titanochloridlösung, die natürlich gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich ist, nach dem Auskochen in Gegenwart von Marmor zur Entfernung gelösten Sauerstoffes dauernd unter Wasserstoffdruck gehalten werden mufs.

Es hat sich jedoch gezeigt, dafs selbst unter diesen Umständen der Gehalt der Lösung sich allmählich ändert, und von Zeit zu Zeit durch bekannte Mengen von Ferrieisen geprüft werden mufs.

Die vorliegende Untersuchung war zu dem Zwecke unternommen, die bekannte und genaue Titrationsmethode mit Kaliumpermanganat auf die Bestimmung von Ferrosalzen anzuwenden, nachdem die Re-

[1] Aus dem Amer. Journ. Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 166—169.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 1549.

duktion nach dem ausgezeichneten und schnellen Verfahren von KNECHT durch Titanosalze erfolgt ist.

In einer früheren Mitteilung[1] ist gezeigt worden, dafs Wismutoxyd Titansulfat vollständig oxydiert, jedoch keinen merklichen Einflufs auf Ferrosalze ausübt. Demnach sollte bei dieser Untersuchung das Eisen durch Titanosulfat reduziert, der Überschufs des letzteren durch Wismutoxyd oxydiert und das verbleibende Ferrosalz durch Permanganat titriert werden.

Eine Lösung von Titanosulfat geeigneter Konzentration wurde hergestellt durch Mischen von 20 g käuflicher Titansäure (in 2 Teilen) mit dem dreifachen Gewicht von Natrium-Kaliumcarbonat und Schmelzen im Platintiegel, bis die ganze Titansäure in lösliche Alkalititanate verwandelt war. Die auf diese Weise erhaltene Schmelze wurde nach dem Pulvern in einer Platinschale mit heifser konzentrierter Schwefelsäure, welche schnelle Lösung bewirkte, behandelt, die Lösung abgekühlt, etwas verdünnt und filtriert. Diese konzentrierte Lösung reduzierte man vollständig mit Zink und filtrierte sie, während etwas Zink in der Flasche blieb, schnell durch einen Platinkonus in etwa 2 Liter frisch destilliertes Wasser, die sich in einem kleinen Behälter befanden, der in der von KNECHT und HIBBERT[2] angegebenen Weise mit Bürette und Wasserstoffentwickler verbunden war.

Eine Lösung von Ferrisulfat wurde hergestellt durch Behandlung von Ferro-Ammoniumsulfat mit Oxalsäure, Trocknen und Glühen des erhaltenen Ferrooxalats, Auflösen des Ferrioxyds in konzentrierter Salzsäure und Umwandlung des Chlorids in Sulfat durch Digestion mit konzentrierter Schwefelsäure. Nach Verdünnen und Filtration brachte man die Lösung auf ein bekanntes Volumen und stellte ihren Gehalt in der Weise fest, dafs man aus einer Bürette in Kolben von 50 ccm Inhalt bestimmte Mengen einfliefsen liefs, diese mit einer bestimmten Menge von Zink mit bekanntem Eisengehalt reduzierte, abkühlte, in 1 Liter kaltes destilliertes Wasser eingofs und sofort mit $^1/_{10}$-norm. Kaliumpermanganat titrierte.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate enthalten, die man erhielt durch Reduktion sorgfältig abgemessener Mengen der Ferrisulfatlösung durch Zusatz eines Überschusses von Titansulfaten in der Kälte, Zerstörung dieses Überschusses durch Behandlung mit

---

[1] *Am. Journ. Sci.* 23, 365.

[2] l. c.

etwas Wismutoxyd, Abfiltrieren des überschüssigen Wismutoxyds und des reduzierten Wismuts und Titrieren der in etwa 1 Liter kaltem destilliertem Wasser aufgefangenen Flüssigkeit mit Kaliumpermanganat.

Tabelle.

$Fe_2(SO_4)_3$ ccm	$KMnO_4$ ccm	Angew. Fe_2O_3 g	Gef. Fe_2O_3 g	Fehler g
20	13.46	0.1063	0.1064	+0.0001
20	13.42	0.1063	0.1060	−0.0003
20	13.44	0.1063	0.1062	−0.0001
20	13.44	0.1063	0.1062	−0.0001
20	13.41	0.1063	0.1060	−0.0003
30	20.18	0.1594	0.1594	0.0000
30	20.20	0.1594	0.1596	+0.0002
30	20.20	0.1594	0.1596	+0.0002
30	20.22	0.1594	0.1598	+0.0004
30	20.19	0.1094	0.1595	+0.0001
40	26.92	0.2127	0.2127	0.0000
40	26.90	0.2127	0.2125	−0.0002
40	26.90	0.2127	0.2125	−0.0002
40	26.93	0.2127	0.2128	+0.0001
40	26.90	0.2127	0.2125	−0.0002

Bei späteren Versuchen fand man, dafs das Wismutoxyd das Titansesquioxyd nicht oxydierte, wenn merkliche Mengen von Salzsäure sich in der Lösung befanden. Deswegen ist es ratsam, wenn die ursprüngliche Lösung mit Salzsäure hergestellt ist, zur Trockne einzudampfen und das Chlorid durch Schwefelsäure in Sulfat zu verwandeln. Bei Zusatz von Schwefelsäure bildet sich eine weifse Paste von basischem Ferrisulfat, die beim Verdünnen mit Wasser und Erwärmen schnell in Lösung geht. Da Titanosulfat, welches in der angegebenen Weise hergestellt wird, immer etwas Eisen enthält, so ist es notwendig, hierfür eine Korrektion anzubringen, indem man eine bestimmte Menge der Lösung mit Wismutoxyd behandelt und die filtrierte Lösung mit Kaliumpermanganat titriert. Diese Korrektion sollte sich auf nicht mehr wie 0.1 ccm belaufen, wenn man mit 0.3 g Ferrioxyd arbeitet.

Befolgt man diese einfache Vorsichtsmafsregel, so kann man Ferrieisen schnell und genau durch Reduktion mit Titanosulfat und darauffolgende Titration mit Kaliumpermanganat bestimmen.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1908.

Über die relative Beständigkeit bzw. die Konstitution der verdünnten Amalgame der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle.[1]

Von

George Mc Phail Smith.

Mit 2 Figuren im Text.

Einleitung.

Die festen krystallisierten Amalgame der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle werden einstimmig als bestimmte chemische Verbindungen der betreffenden Metalle mit Quecksilber betrachtet, und zwar, zum Teil durch weit verschiedene Methoden, welche aber im grofsen und ganzen miteinander verhältnismäfsig gut übereinstimmen, sind u. a. folgende Formeln ermittelt worden:[2] $CsHg_6, CsHg_4, CsHg_2$; $RbHg_6$; KHg_6, KHg_4, KHg_2; $NaHg_6, NaHg_4, NaHg_2, NaHg, Na_3Hg$; $LiHg_5$, $LiHg_3, LiHg, Li_3Hg$; $BaHg_{12}, BaHg$; $SrHg_{12}, SrHg_6, SrHg$; $CaHg_5$. Auch sei erwähnt die Verbindung $TlHg_2$.[3]

Infolge von Untersuchungen durch Ramsay, Tammann, G. Meyer u. a. werden dagegen die entsprechenden flüssigen Amalgame gewöhnlich als Quecksilberauflösungen der betreffenden Metalle im einatomigen Zustande betrachtet.[4] Beim ersten Anblick erscheint

[1] Vergl. G. Mc P. Smith, *Journ. Phys. Chem.* 8 (1904), 208; **9** (1905), 13; *Amer. Chem. Journ.* **36** (1906), 124; **37** (1907), 506; **38** (1907), 671.

[2] M. Berthelot, *Ann. chim. phys.* 18 (1879), 433. — N. S. Kurnakow, *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 439. — W. Kerp und W. Böttger, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 1. — J. Schürger, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 425. — A. N. Guntz u. J. Férée, *Compt. rend.* **131** (1900), 182. — E. Maey, *Zeitschr. phys. Chem.* **29** (1899), 119; **38** (1901), 292. — N. S. Kurnakow und N. Puschin, *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 86. — A. Schüller, *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 385. — A. N. Guntz und G. Roederer, *Bull. Soc. Chim.* **35** (1906), 494. — N. S. Kurnakow und J. G. Żukowsky, *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 416.

[3] Kurnakow und Puschin, l. c.

[4] W. Ramsay, *Journ. Chem. Soc.* **55** (1889), 521. — Heycock u. Neville, *Journ. Chem. Soc.* **55** (1889), 666; **57** (1890), 376. — G. Tammann, *Zeitschr.*

diese Ansicht um so mehr wahrscheinlich, weil sie sich mit unseren Kenntnissen der Metalle im Gaszustande in gutem Einklange befindet. Nach dieser vorherrschenden Ansicht wird aber stillschweigend angenommen, daſs sich der Regel nach die Metalle als solche in anderen Metallen auflösen.[1] Dies braucht aber nicht der Fall zu sein. Unter den festen Legierungen treffen wir die beiden Klassen, chemische Verbindungen und mechanische Mischungen, — es scheint nicht unwahrscheinlich, daſs auch die flüssigen Legierungen diese beiden Klassen umschlieſsen könnten.

Im Jahre 1889 nämlich führte Ramsay[2] beim Siedepunkte des Quecksilbers mit verschiedenen verdünnten Metallösungen in Quecksilber eine Reihe Dampfdruckbestimmungen aus, und zwar be-

Tabelle 1.

Metalle	Gewicht Metall in 100 g Hg $^1/_2\, s$	Anzahl Atome in 100 At. Hg n	Dampfdruck des Hg p	Dampfdruckverminderung $p - p_1$	Molekulargewicht $\frac{s \cdot p}{p - p_1}$	Atomgewicht
Li	0.05973	1.70	763.6	12.9	7.08	7.03
Na	0.0986	0.86	736.4	6.7	21.6	23.05
Na	0.21516	1.87	766.8	17.9	18.4	23.05
K	0.3032	1.55	752.8	15.6	29.1	39.15
K	1.0285	5.26	742.5	49.6	30.8	39.15
Ba	0.61445	0.90	762.0	12.3	76.1	137.4
Mg	0.58541	4.82	749.8	40.6	21.6	24.36
Zn	1.0319	3.16	755.4	23.6	66.0	65.4
Cd	1.9596	3.51	740.0	27.4	105.8	112.4
Tl	1.6942	1.66	745.6	13.3	190.0	204.4
Sn	1.1552	1.94	754.1	14.7	118.5	119.0
Pb	2.0616	2.00	762.1	15.4	204.0	206.9

phys. Chem. 3 (1889), 441. — G. Meyer, *Zeitschr. phys. Chem.* 7 (1891), 447. — W. Kerp, *Z. anorg. Chem.* 17 (1898), 286 f. — A. Schoeller, *Z. f. Elektrochem.* 5 (1898), 259. — H. Erdmann, *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 404. — Rich und Travers, *Journ. Chem. Soc.* 89 (1906), 872. — M. von Wogau, *Ann. der Physik* 23 (1907), 345. — Ostwald, „Lehrbuch" I, S. 737. 767; II, S. 859. 862 (1903). — Abegg, „Handbuch der anorgan. Chemie". — Haber und Sack *Z. f. Elektrochem.* 8 (1902), 245, sprechen aber die Überzeugung aus, daſs die verdünnten Natriumamalgame bei gewöhnlicher Temperatur Lösungen von Hg_6Na und Hg_5Na in Quecksilber sind.

[1] Heycock und Neville, l. c. 55, 671, nehmen sogar an, daſs beim Zusatze von Na zu Hg eine Verbindung entstehe, die bei weiterem Na-Zusatze dissoziiere, indem das Hg in freier einatomiger Form in die Lösung übergehe.

[2] l. c.

obachtete er in jedem Falle eine Dampfdruckverminderung, welche infolge der Gegenwart des gelösten Metalles entstanden war. Hieraus berechnete er die Molekulargewichte der betreffenden Metalle, wie in vorstehender abgekürzter Tabelle gegeben wird.[1]

Hier stimmen für die meisten Metalle die beobachteten Molekulargewichte mit den Atomgewichten sehr gut überein. Die Dampfdruckverminderung bzw. Gefrierpunkterniedrigung ist aber der in einer bestimmten Menge des Lösungsmittels vorhandenen Anzahl Molekeln der gelösten Substanzen proportional; diese Anzahl würde praktisch dieselbe bleiben, ob sich in einer bestimmten, sehr grofsen Menge Lösungsmittel eine bestimmte, relativ sehr viel kleinere Menge Substanz entweder in Form freier Atome oder in Form einer nur ein Atom der gelösten Substanzen im Molekül enthaltenden Verbindung auflöste. Um dies ersichtlich zu machen, wurde folgende Tabelle für mehr oder weniger gut bekannte Verbindungen der Metalle mit Quecksilber berechnet.[2]

Tabelle 2.

Verbindung	Gewicht $MeHg_n$ in 100 g Hg m	Anzahl Mol. in 100 Atom. Hg n	p	$p-p_1$	$\frac{2m \cdot p}{p-p_1}$	Molekul.-Gewicht
LiHg	1.7896	1.73	763.6	12.9	211.8	207.03
$NaHg_6$	5.5149	0.90	736.4	6.7	1212.0	1223.05
$NaHg_6$	12.859	2.10	766.8	17.9	1101.5	1223.05
KHg_6	10.580	1.70	752.8	15.6	1021.1	1239.15
KHg_6	47.642	7.68	742.5	49.6	1426.4	1239.15
KHg_4	27.910	6.65	742.5	49.6	835.6	839.15
KHg_2	12.891	5.87	742.5	49.6	385.9	439.15
$BaHg_{12}$	12.711	1.00	762.0	12.3	1575.0	2537.4
$TlHg_2$	5.1866	1.71	745.6	13.3	581.5	604.1

[1] In seiner Tabelle benutzte Ramsay das Prozent P des gelösten Metalles, anstatt die in 100 g Hg aufgelöste Menge desselben. Aus P in Ramsays Tabelle sind die Gröfsen $^1/_2\,s$ berechnet worden. Die Molekulargewichte in Tabelle 1 sind den von Ramsay aus P berechneten praktisch identisch.

[2] Diese Tabelle wurde aus Tabelle 1 in der Weise berechnet, dafs man

$$m = \frac{\frac{^1/_2\,s \cdot \text{Mol.-Gew. } MeHg_n}{\text{Atomgew. Me}} \cdot 100}{100 - \left[\frac{^1/_2\,s \cdot \text{Mol.-Gew. } MeHg_n}{\text{Atomgew. Me}} - {^1/_2\,s}\right]}$$ setzte.

Beim Vergleichen der Tabellen 1 und 2 ersieht man leicht, dafs die in Tabelle 2 gefundenen Gröfsen ebensogut mit den Theoretischen stimmen, wie dies in Tabelle 1 der Fall ist. Für $NaHg_6$ und KHg_6 bzw. KHg_4 stimmen sogar die in Tabelle 2 gefundenen Gröfsen noch viel besser.

In einer Serie ähnlicher Messungen, bediente sich TAMMANN[1] der kryoskopischen Methode. Auch HEYCOCK und NEVILLE[1] haben umfangreiche kryoskopische Messungen ausgeführt, z. B. für Metalllösungen in Natrium. Hier gilt dasselbe wie oben gesagt, nur sind in letzterem Fall die etwa existierenden Verbindungen von dem Typus Me_mNa_n, wo gewöhnlich $m = 1$ ist.

Endlich wurde die Annahme, dafs sich diese Metalle ineinander im freien, einatomigen Zustande auflösen, scheinbar durch die elektrometrischen Messungen von G. MEYER[1] weiter bestätigt. Durch HABER[2] ist aber gezeigt worden, dafs die MEYERschen Messungen nur lehren, dafs entweder Einatomigkeit oder Metallquecksilberverbindungen der Form $MeHg_n$ vorliegen.

Die Annahme, dafs in deren Hg-Lösungen die Alkali- bzw. Erdalkalimetalle in Form freier Atome vorliegen, ist also nicht ohne weiteres berechtigt.

Die elektromotorische Reihe der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle läuft: + Cs, Rb, K, Na, Li; Ba, Sr, Ca, Mg —. Wären nun diese Metalle in Form freier Atome in verdünnten Quecksilberlösungen vorhanden, so würden unseren Erwartungen nach die Lösungstensionen der in äquimolaren Verhältnissen gelösten Metalle in ähnlicher Weise unter Beibehalten obiger Reihenfolge beeinflufst; die Beständigkeit der Amalgame würde stetig von Cs bis Mg zunehmen. Aus einer früheren Arbeit über die gegenseitige Ersetzbarkeit der Metalle in wässerigen Lösungen[3] ist aber ersichtlich, dafs die Amalgame nicht in derselben Reihenfolge elektropositiv sind, wie die Metalle selber; und zwar scheint das Magnesiumamalgam das elektropositivste zu sein. Auch wurde gefunden, dafs, während z. B. Bariumamalgam Kalium bzw. Natrium aus ihren Chlorid- oder Sulfatlösungen nur mit gröfster Schwierigkeit verdrängt, jene Metalle aus denselben Lösungen durch Strontiumamalgam relativ leicht abgeschieden werden. Dasselbe Verhalten zeigten Strontium- und Calciumamalgam in ihrer Einwirkung auf Lithiumsalzlösungen. Diese

[1] l. c.

[2] F. HABER, *Zeitschr. phys. Chem.* **41** (1902), 399.

[3] G. Mc P. SMITH, *Amer. Chem. Journ.* **37** (1907), 506.

Amalgame scheinen also in der Reihenfolge: Ca, Sr, Ba —, d. h. mit zunehmenden Atomgewichten, abnehmend elektropositiv zu sein. In ähnlicher Weise wurde aber im Falle der gewöhnlichen Alkalimetalle gefunden, dafs deren Amalgame in der Reihenfolge Li, K, Na abnehmend elektropositiv sind.

Unter den Alkalimetallen verhält sich aber das Natrium in vielen Hinsichten mehr oder weniger selbständig, und aus diesem Grunde erschien es der Mühe wert, auch Rubidium und Cäsium in die Untersuchung einzubeziehen. Dies erschien um so notwendiger, weil an anderer Stelle[1] angegeben wird, „dafs das aus Cäsiumchlorid durch den Strom bei Gegenwart von Quecksilber erhaltene Cäsiumamalgam sich an der Luft viel rascher als das Rubidiumamalgam oxydiert, dafs es das Wasser sehr leicht zersetzt und dafs es sich gegen Kalium- und selbst gegen Rubidiumamalgam elektropositiv verhält; dafs das Cäsium daher das elektropositivste aller Metalle ist". Diese Angaben entstehen, zum Teil wenigstens, aus der falschen Annahme, dafs in Quecksilberlösung diese Metalle im freien, einatomigen Zustande vorliegen.[2] Da aber K, Rb und Cs eine Triade bilden, deren Stelle in der ersten Gruppe des periodischen Systems derjenigen von Ca, Sr und Ba in der zweiten genau entspricht, so erschien es wahrscheinlich, dafs die Beständigkeit der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumamalgame mit den Atomgewichten der Alkalimetalle auch zunehmen würde. Dafs dies wirklich der Fall ist, wird im folgenden gezeigt.

Experimenteller Teil.

I. Die relative Beständigkeit der Amalgame von Kalium, Rubidium und Cäsium.

Durch Elektrolyse der entsprechenden Chloridlösungen mit Hg-Kathoden, und darauffolgender Verdünnung mit Quecksilber, wurden äquimolare flüssige Amalgame von Kalium, Rubidium und Cäsium dargestellt. Diese wurden der Einwirkung von Luft, 0.025-norm. Salzsäure bzw. konzentriertem wässerigem Ammoniak, und endlich der Einwirkung von drei äquivalenten, aus äquimolaren Mengen NaCl und KCl, NaCl und RbCl bzw. NaCl und CsCl bestehenden Lösungen, ausgesetzt. Aus ihrem Verhalten unter diesen

[1] H. Erdmann, Lehrbuch der anorgan. Chem. (1902), S. 508.
[2] H. Erdmann, *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 404.

Bedingungen konnten über die relative Beständigkeit der Amalgame Schlüsse gezogen werden. Allein, durch Einwirkung von Luft treten bei diesen Amalgamen verwickeltere Erscheinungen[1] — Bildung von Superoxyden, die sich mit Wasser oder verdünnten Säuren unter Wärmeentwickelung und gleichzeitiger Bildung von Sauerstoff und Hydroperoxyd stürmisch zersetzen — auf, deren Untersuchung später eingehend aufgenommen wird.

A. Die Einwirkung von 0.025-norm. Salzsäure.

Bei diesen Versuchen, welche in einem groſsen (4 l enthaltenden) Becherglase gleichzeitig bei 21° mit Kalium-, Rubidium- und Cäsiumamalgam ausgeführt wurden, wurden die Amalgame in Portionen von 25.6 g bzw. 25.5 g und 25.3 g in kleinen mit umgekehrten Trichtern bedeckten Uhrgläsern in 3.5 l 0.025-norm. Salzsäure gebracht. Die ganz kurzen Trichterröhren mündeten in umgekehrten, mit 0.025-norm. Salzsäure gefüllten Eudiometerröhren, die in Klammern befestigt waren. Die Uhrgläser und Trichter, welche in der Mitte der Flüssigkeit auf einem Porzellanteller aufgestellt waren, wurden durch Glasdreiecken aufgehalten, um die Flüssigkeit frei zirkulieren zu lassen. Die Resultate, welche in folgender Tabelle angeführt werden, zeigen, daſs die flüssigen

Tabelle 3.

Minuten	Kaliumamalgam		Rubidiumamalgam		Cäsiumamalgam	
	Kubikzentimeter Wasserstoff entwickelt					
60	9.0		8.5		6.7	
		$d = 2.7$		$d = 2.0$		$d = 1.55$
75	11.7		10.5		8.25	
		$d = 2.8$		$d = 1.9$		$d = 1.45$
90	14.5		12.4		9.7	
		$d = 2.8$		$d = 2.1$		$d = 1.5$
105	17.3		14.5		11.2	
		$d = 3.0$		$d = 2.0$		$d = 1.6$
120	20.3		16.5		12.8	
				$d = 2.4$		$d = 1.55$
135	(20.4)		18.9		14.35	
						$d = 1.45$
150			(19.2)		15.8	
						$d = 1.55$
165					17.35	
						$d = 1.5$
180					18.85	
						$d = 1.4$
195					20.25	
Endvolumina trockener Wasserstoff auf 0° und 760 mm reduziert.[2]						
	17.24		16.38		17.16	

[1] Vergl. E. Rengade, „Wasserfreie Oxyde der Alkalimetalle", *Ann. Chim. Phys.* [8] 11 (1907), 348—432.

[2] Die bei 22° und 731 mm beobachteten Volumina feuchten Wasserstoffs betrugen 19.9 ccm resp. 18.9 ccm und 19.8 ccm.

Amalgame Wasserstoff mit abnehmender Geschwindigkeit in der Reihenfolge K, Rb, Cs entwickeln.[1]

B. Die Einwirkung von wässerigem Ammoniak.

Bei diesen Versuchen wurden je 2 ccm der verschiedenen Amalgame mit 10 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0.90) in kalibrierten Reagenzröhrchen versetzt. Die lose gestöpselten Röhrchen wurden dann mit gröſseren, umgekehrten Röhrchen umgegeben, um die Absorption von sauren Dämpfen zu vermeiden, und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Je nachdem Alkalimetall durch $NH_4^{\cdot}$ des in der Lösung in geringer Menge vorhandenen NH_4OH ersetzt wurde, blähten sich infolge der Zersetzung des entstandenen NH_4-Amalgams die Amalgame auf. Die sich am schnellsten aufblähenden Amalgame waren diejenigen, welche $NH_4^{\cdot}$ am schnellsten aus der Lösung verdrängten; sie sind also am wenigsten beständig. Wiederum treffen wir die Amalgame reaktionsfähig in der abnehmenden Reihenfolge K, Rb, Cs.

Tabelle 4.

Zeit in Stunden	0	22	46	68	75	93	116	166	178	195	210
Volum des 0.28 % K-Amalgams	2 ccm	5.4	8.0	8.2	8.2	8.0	6.1	2.0			
Volum des 0.61 % Rb-Amalgams	2 ccm	4.9	6.4	7.8	8.	8.5	7.3	2.0			
Volum des 0.98 % Cs-Amalgams	2 ccm	4.0	5.5	7	7.6	8.7	10.3	10.0	9.0	4.0	2.0

C. Die Einwirkung äquivalenter, äquimolare Mengen NaCl und KCl, NaCl und RbCl bzw. NaCl und CsCl enthaltender Lösungen auf flüssigem Na- bzw. K-, Rb- und Cs-Amalgam.

Bei Ausführung dieser Versuche wurde jedes Amalgam der drei Paare Na und K, Na und Rb bzw. Na und Cs, mit der entsprechen-

[1] Hervorzuheben ist, daſs die Gegenwart von auch nur Spuren gewisser Verunreinigungen (namentlich Eisen oder Aluminium) im Wasser einen ansehnlich beschleunigenden Einfluſs auf der Wasserstoffentwickelung ausüben. (Vergl. G. Mc P. Smith, *Amer. Chem. Journ.* 38 (1907), 677). Die oben besprochene Lösung wurde aus zweimal destilliertem Wasser und reiner Salzsäure dargestellt; beim Verdunsten von 100 ccm der Flüssigkeit blieb kein wäg- oder sichtbarer Rückstand zurück.

den Lösung behandelt, und in jedem Falle wurde ein Gleichgewicht erzielt.[1] Das folgende Verfahren wurde benutzt:

Nachdem die betreffende Lösung und Amalgam in ein 250 ccm-Becherglas zusammengebracht waren, wurden noch vier je 100 ccm destillierten Wassers enthaltende Bechergläser in einer Reihe gestellt; das die Mischung enthaltende Becherglas wurde häufig geschüttelt, und nach einer bestimmten Zeit wurde die Lösung abgegossen. Das Amalgam wurde nun durch Dekantieren sofort einmal gewaschen; dann wurde es in Becherglas Nr. 2 gegossen, das Waschwasser wurde schnell dekantiert, das Amalgam in Becherglas Nr. 3 gegossen, uud so fort, bis es endlich in Becherglas Nr. 5 gekommen war. Das Waschwasser wurde auch hier noch dekantiert, worauf das Amalgam durch verdünnte Salzsäure zersetzt wurde. Das saure Extrakt wurde darauf analysiert. Nach diesem Verfahren war das Waschen sehr rasch und gründlich, und dabei wurde die Zusammensetzung der Amalgame nicht wesentlich verändert.

1. Kalium und Natrium.

Die benutzte Lösung wurde durch Auflösen von 11.70 g und 14.92 g Kahlbaums NaCl, resp. KCl in Wasser, und darauffolgender Verdünnung auf 100 ccm, dargestellt.

a) 50 g Kaliumamalgam wurden 30 Minuten bei 24° mit 50 ccm der erwähnten Lösung behandelt. Wasserstoff wurde äuſserst schwach entwickelt.

Das resultierende Amalgam ergab: KCl + NaCl = 0.3299 g; K_2PtCl_6 = 0.3173 g (≙ 0.0509 g K bzw. 0.0918 g Na). Nach Anzahl der Atome, K : Na = 24.61 : 75.39.

Ein früherer Versuch[2] ergab das Atomverhältnis, K : Na = 24.30 : 75.70.

b) 50 g Natriumamalgam wurden 30 Minuten bei 24° mit 50 ccm derselben Lösung behandelt. Die Wasserstoffentwickelung war äuſserst schwach.

Das resultierende Amalgam ergab: KCl + NaCl = 0.3166 g; K_2PtCl_6 = 0.2846 g (≙ 0.0456 g K bzw. 0.0904 g Na). Nach Anzahl der Atome, K : Na = 22.90 : 77.10.

---

[1] Des groſsen Hg-Überschusses wegen waren solche Verbindungen wie Jäneckes $NaKHg_2$, *Zeitschr. phys. Chem.* 57 (1907), 507, wahrscheinlich ausgeschlossen.

[2] l. c. 37, 517.

Ein früherer Versuch[1] ergab das Atomverhältnis, K : Na = 22.93 : 77.07.

2. Rubidium und Natrium.

Die benutzte Lösung wurde durch Auflösen von 11.70 g KAHLBAUMS NaCl und 24.20 g gereinigtes RbCl[2] in Wasser und darauffolgender Verdünnung auf 100 ccm dargestellt.

a) 50 g 0.62 %iges Rubidiumamalgam wurden 30 Minuten bei 23° mit 25 ccm der erwähnten Lösung behandelt. Die Wasserstoffentwickelung war äufserst schwach.

Das resultierende Amalgam ergab: RbCl + NaCl = 0.2543 g; Rb_2PtCl_6 = 0.2666 g (≙ 0.0788 g Rb bzw. 0.0563 g Na). Nach Anzahl der Atome, Rb : Na = 27.39 : 72.60.

b) 57 g 0.167 %iges Natriumamalgam wurden 30 Minuten bei 23° mit 25 ccm derselben Lösung behandelt. Wasserstoff wurde äufserst schwach entwickelt.[3]

Das resultierende Amalgam ergab: RbCl + NaCl = 0.2632 g; Rb_2PtCl_6 = 0.2677 g (≙ 0.0791 g Rb bzw. 0.0566 g Na). Nach Anzahl der Atome, Rb : Na = 26.35 : 73.64.

3. Cäsium und Natrium.

Die benutzte Lösung wurde durch Auflösen einer Mischung von 5.85 g NaCl und 16.84 g CsCl (beide von KAHLBAUM bezogen) in Wasser und darauffolgender Verdünnung auf 50 ccm dargestellt.

a) 25 g Cäsiumamalgam wurden 30 Minuten bei 24° mit 25 ccm

---

[1] l. c. 37, 517.

[2] Das RbCl, welches von MERCK herstammte, wurde spurenweise durch Aluminium verunreinigt. (Vergl. G. Mc P. SMITH, *Amer. Chem. Journ.* 38, 681). Es wurde in der Weise gereinigt, dafs es durch $NaHC_4H_4O_6$ in $RbHC_4H_4O_6$ übergeführt wurde. Nach dem Umkrystallisieren wurde dies Salz durch Glühen in das Carbonat verwandelt; letzteres wurde in Salzsäure aufgelöst, von Kohle abfiltriert, und die Lösung zur Trockene verdunstet. Der Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen, und das reine Salz durch absoluten Alkohol aus der Lösung gefällt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen ergab das Salz ein reines Rb-Spektrum.

[3] Wurde an Stelle des gereinigten Chlorrubidiums das durch Aluminium verunreinigte Präparat benutzt, so wurde beim Na-Amalgam Wasserstoff zunehmend von schwach bis lebhaft entwickelt; beim Rb-Amalgam dagegen wurde das Gas fortwährend schwach entwickelt. In beiden Fällen schied sich Aluminiumhydroxyd spurenweise aus, und schwankende Resultate wurden erhalten. So ergab sich bei Anwendung von Rb-Amalgam: 1. Rb : Na = 27.74 72.25; 2. Rb : Na = 23.75 : 76.25. Bei Anwendung von Na-Amalgam wurde er halten: 1. Rb : Na = 30.75 : 69.24; 2. Rb : Na = 24.13 : 75.87.

der erwähnten Lösung behandelt. Eine äufserst schwache Wasserstoffentwickelung fand statt.

Das resultierende Amalgam ergab: CsCl + NaCl = 0.0825 g; Cs_2PtCl_6 = 0.0939 g (≙ 0.0371 g Cs bzw. 0.0140 g Na). Nach Anzahl der Atome, Cs : Na = 32.95 : 67.05.

b) 25 g Natriumamalgam wurden 30 Minuten bei 24° mit 25 ccm derselben Lösung behandelt. Wasserstoff wurde äufserst schwach entwickelt.

Das resultierende Amalgam ergab: CsCl + NaCl = 0.1444 g; Cs_2PtCl_6 = 0.1676 g (≙ 0.0662 g Cs bzw. 0.0239 g Na). Nach Anzahl der Atome, Cs : Na = 32.44 : 67.55.

Aus vorangehenden Ergebnissen ersieht man, dafs unter gleichen Bedingungen die in Frage stehenden Metalle die Fähigkeit besitzen, Natrium aus seinem Amalgam in den relativen Atomverhältnissen K : Rb : Cs = 23.68 : 26.87 : 32.69 zu verdrängen. Die Merkuride der Metalle finden wir wieder in der Reihenfolge K, Rb, Cs, (Na) zunehmend beständig.

II. Elektromotorische Messungen.

Um sowohl die vorangehenden Resultate direkt zu konfirmieren, wie auch die elektromotorische Reihe der Alkali- und Erdalkaliamalgame ausfindig zu machen, wurden polarimetrische Versuche, wie im folgenden beschrieben, ausgeführt. Die äquimolaren Amalgame wurden, in Portionen von 300—400 g, aus analysierten, flüssigen Amalgamen, durch Verdünnung mit Quecksilber, dargestellt; sie wurden sogleich in kleinen Einschmelzflaschen eingefüllt, die alsdann durch Ausziehen des Halsrohres zu einem längeren Kapillare zugeschmolzen wurden.

Die zu untersuchenden Amalgame wurden aus den abgefeilten Kapillaren der zugeschmolzenen Gefäfse in den beiden Armen eines H-förmigen Glasapparates, durch dessen untere Endungen Platindrähte eingeschmolzen waren (vergl. Fig. 1), bis zu einer Marke in Portionen von je 1 ccm eingefüllt.[1] Die Kapillaren wurden sofort wieder zugeschmolzen. Alsdann wurden im Falle der Alkaliamalgame bis zur Marke 10 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure, im Falle der Erd-

[1] Gleich vorher wurden Proben der Amalgame (20—30 g), in gut geschliffenen Wägefläschchen abgewogen, volumetrisch analysiert. Hierbei zersetzte man die Amalgame durch überschüssiger $^1/_{10}$-norm. Salzsäure; gab dann unter Anwendung von Methylorange überschüssiges $^1/_{10}$-norm. NaOH zu, und titrierte die alkalische Lösung mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure zurück.

alkaliamalgame 10 ccm $^{1}/_{10}$-norm. LiCl-Lösung in das H-Rohr eingegossen, und die resultierende E.M.K. an einem „WESTONS Standard direct reading Voltmeter" sofort abgelesen. Die Skala von 5 Volt, deren Rand unter der haardünnen Nadel mit einem Spiegel ver-

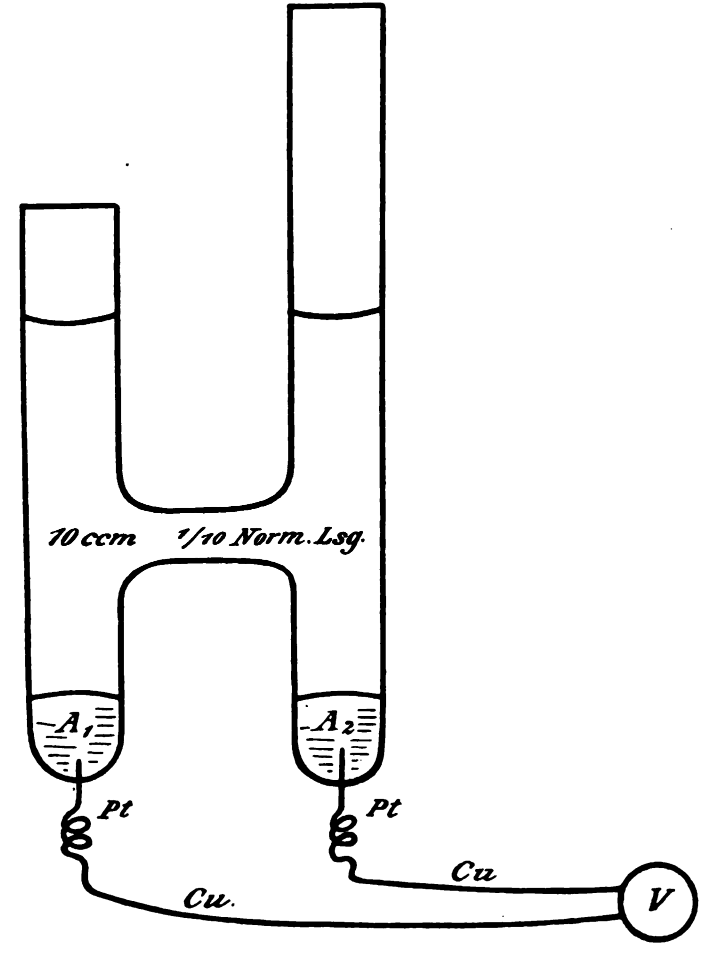


Fig. 1.

sehen war, war in 150 Teilstrecken, d. h. in $^{1}/_{30}$ Volt, von je ca. 1 mm eingeteilt. Das Voltmeter ermöglichte also, die Ablesungen bis auf etwa $^{1}/_{300}$ Volt ziemlich genau zu schätzen. Über die Stromrichtung, was ja die Hauptsache ist, besteht gar kein Zweifel.

In jedem Falle wurden die Versuche mehrere Male ausgeführt, und zwar wurde in verschiedenen Versuchen die Säure abwechselnd

auf der Seite des ersten Amalgams bzw. auf der des zweiten, eingegossen, was ohne merklichem Einflufs auf das Resultat war. Nach jedem Versuche wurde der Apparat nacheinander mit Wasser, starker Salpetersäure und Wasser ausgewaschen, und durch heifse Luft getrocknet.

An dieser Stelle mögen einige typische Beispiele gegeben werden, nach welchen die sämtlichen Resultate in einer Tabelle folgen sollen.

1. Kombination: —→ 0.0067 % Li | $^1/_{10}$-n. HCl | 0.0878 % Rb ($t = 25^0$).

E.M.K. = $^{4.9}/_{30}$ Volt.

Vom Li-Amalgam wurde Wasserstoff viel lebhafter entwickelt, als vom Rb-Amalgam. Wegen des stärkeren Verlustes an Alkalimetall durch das Li-Amalgam wechselte sich nach $2^1/_2$ Minuten die Stromrichtung.

2. Kombination: —→ 0.285 % K | $^1/_{10}$-n. HCl | 0.602 % Rb ($t = 20^0$).

E.M.K. = $^{0.2}/_{30}$ Volt.

Wasserstoff wurde von beiden Amalgamen ungefähr gleich entwickelt. Während 10 Minuten blieb die E.M.K. konstant; der Versuch wurde dann abgeschlossen.

3. Kombination: —→ 0.041 % Ca | $^1/_{10}$-n. LiCl | 0.0387 % K ($t = 24^0$).

E.M.K. = $^{0.4}/_{30}$ Volt.

Wasserstoff wurde von den Amalgamoberflächen schwach entwickelt; da in den Amalgamen das Calcium leichter ersetzt wurde durch Lithium als das Kalium, so nahm infolge der gröfseren Lösungstension des Lithiums in seinem Amalgam die E.M.K. allmählich zu. Nach 1 Minute: E.M.K. = $^{0.6}/_{30}$ Volt.

Benutzt man im Falle der Erdalkaliamalgame an Stelle des Chlorlithiums Salzsäure als Elektrolyt, so erhält man eigentümliche Resultate, die wahrscheinlich von sekundären Prozessen herrühren, z. B.:

Kombination: —→ 0.044 % Ca | $^1/_{10}$-n. HCl | 0.138 % Ba ($t = 20^0$).

E.M.K. = $^3/_{30}$ Volt.

Nach ein oder zwei Sekunden sprang die E.M.K. unter Stromwechsel plötzlich auf $-^5/_{30}$ Volt. Beim Schütteln ging sie bis auf

Tabelle 5.[1]

t °C	Kombination und Stromrichtung			E.M.K. in Volt/30
25	→*0.0067 % Li-Amalgam	1/10 n. HCl	0.0345 % K-Amalgam →	4.7
20	→ 0.0067 % Li „	„	0.285 % K „ →	2.5
25	→*0.0067 % Li „	„	0.0878 % Rb „ →	4.9
25	→*0.0067 % Li „	„	0.1373 % Cs „ →	5.0
24	←*0.0067 % Li „	„	0.0245 % Na „ →	5.1
25	→*0.0343 % K „	„	0.0878 % Rb „ →	0.2
20	→ 0.285 % K „	„	0.602 % Rb „ →	0.2
25	→*0.0343 % K „	„	0.137 % Cs „ →	0.4
24	→*0.0343 % K „	„	0.0245 % Na „ →	0.6
25	→ 0.283 % K „	„	0.1774 % Na „ →	1.05
25	→*0.0878 % Rb „	„	0.137 % Cs „ →	0.3
21	→ 0.0878 % Rb „	„	0.107 % Cs „ →	1.2
21	← 0.0878 % Rb „	„	1.04 % Cs „ ←	2.0
24	→*0.0878 % Rb „	„	0.0245 % Na „ →	0.5
25	→*0.137 % Cs „	„	0.0245 % Na „ →	0.2
20	→ 1.04 % Cs „	„	0.1776 % Na „ →	0.5
23	→*0.0065 % Li „	1/10 n. KCl	0.0441 % Ca „ →	2.7
23	→*0.0065 % Li „	„	0.0883 % Sr „ →	2.9
24	←*0.0387 % K „	1/10 n. LiCl	0.041 % Ca „ ←	0.4
25	→ 0.0695 % K „	„	0.041 % Ca „ →	1.4
20	→*0.0387 % K „	„	0.088 % Sr „ →	1.0
23	←*0.0870 % Rb „	„	0.044 % Ca „ ←	0.9
23	→*0.0870 % Rb „	„	0.088 % Sr „ →	0.9
23	←*0.137 % Cs „	„	0.0439 % Ca „ ←	1.0
23	→*0.137 % Cs „	„	0.088 % Sr „ →	0.8
23	←*0.0243 % Na „	„	0.0439 % Ca „ ←	1.0
23	→*0.0243 % Na „	„	0.088 % Sr „ →	0.6
23	→*0.0439 % Ca „	„	0.088 % Sr „ →	1.2
23	→*0.0439 % Ca „	„	0.1385 % Ba „ →	3.2
22	→*0.088 % Sr „	„	0.1385 % Ba „ →	2.3

— 1/30 Volt zurück, um beim Stehenlassen wieder auf — 5/30 Volt zu sinken. Nach 10 Minuten war die E.M.K. bis auf — 7/30 Volt gesunken. Vom Ca-Amalgam wurde Wasserstoff fortwährend lebhafter entwickelt, als vom Ba-Amalgam.

Die gleich konzentrierten Amalgame von Calcium und Strontium verhielten sich ähnlich, nur war am Anfang die E.M.K. = 2/30 Volt.

---

[1] In den mit einem Sterne bezeichneten Kombinationen enthielten die Amalgame in 100 g annähernd 1 mg-Atomgewicht des Alkali- bzw. Erdalkalimetalles.

Aus den vorangehenden elektromotorischen Messungen ergibt sich die elektromotorische Reihe der äquimolaren verdünnten Quecksilberauflösungen der Alkali- und Erdalkalimetalle wie folgt:

+Li, Ca, K, Rb, Cs, Na, Sr, Ba —.

Da im Falle der betreffenden freien Metalle die elektromotorische Reihe eine andere Gestalt besitzt,

+Cs, Rb, K, Na, Li; Ba, Sr, Ca —,

so darf man wohl den Schlufs ziehen, dafs in deren (auch verdünnten) Amalgamen diese Metalle nicht im freien, einatomigen Zustande vorliegen, sondern dafs sie in Quecksilberlösung eigentlich als Quecksilberverbindungen (Merkuride), in überschüssigem Quecksilber gelöst existieren.

Anhang.

In neuester Zeit hat Max von Wogau[1] eine Reihe vortrefflicher Messungen über die Diffusion von Metallen in Quecksilber ausgeführt. Bei dieser Arbeit nimmt v. Wogau mit G. Meyer[2] an, dafs die Metalle in Quecksilberlösung einatomig sind, trotzdem Haber[3] schon darauf aufmerksam gemacht hatte, dafs die Meyerschen Messungen nur zeigen, dafs entweder Einatomigkeit oder Metallquecksilberverbindungen der Form $MeHg_n$ in der Quecksilberlösung vorliegen.

In einer Figur trägt von Wogau die Diffusionskonstante (k qcm/Stde.) als Ordinaten einer Kurve auf, deren Abszissen die Atomgewichte sind; er schreibt: „Die Kurve, welche die Diffusionskonstante als Funktion des Atomgewichtes darstellt, scheint das Spiegelbild derjenigen zu sein, welche sich aus der Abhängigkeit des Atomvolumens vom Atomgewichte ergibt. Doch ist diese Beziehung in dem einzeln stehenden Teile der Kurve, welche den höchsten Atomgewichten entspricht, nicht erkennbar. — Es ist zu beachten, dafs die Kenntnis der Diffusionskonstanten des Berylliums und des Aluminiums den periodischen Charakter im Beginn der Kurve schärfer hervortreten lassen würde.“ Diejenigen Beziehungen, welche vorhanden zu sein scheinen, sind aber doch zufällig;[4] denn

---

[1] M. v. Wogau, *Ann. d. Phys.* **23** (1907), 345.

[2] G. Meyer, l. c.

[3] F. Haber, l. c.

[4] Vergl. G. Mc P. Smith, *Ann. d. Phys.* **25** (1908), 252.

die Atomvolumina sind den Diffusionskonstanten in Grammgewichten eigentlich nicht vergleichbar. Man sollte viel eher eine Kurve auftragen, indem man als Abszissen die Atomgewichte, als Ordinaten die Gröfsen k/Atomgew. benutzt.

Berechnet man aus den durch v. Wogau erhaltenen Gröfsen für k qcm/Tag die relative Anzahl Atomgewichte, die in einem Tage durch 1 qcm hindurchdiffundieren, so erhält man folgende Tabelle:

Tabelle 6.

Metall	t ° C	k qcm/Tag (v. Wogau)	Atomgewicht	$k \frac{\text{qcm}}{\text{Tag}}$ Atomgewicht
Li	8.2	0.66	7.03	93.88×10^{-3}
Na	9.6	0.64	23.05	27.76×10^{-3}
K	10.5	0.53	39.15	13.54×10^{-3}
Rb	7.3	0.46	85.5	5.38×10^{-3}
Cs	7.3	0.45	132.9	3.39×10^{-3}
Ca	10.2	0.54	40.1	13.47×10^{-3}
Sr	9.4	0.47	87.6	5.37×10^{-3}
Ba	7.8	0.52	137.4	3.78×10^{-3}
Zn	11.5	2.18	65.4	33.33×10^{-3}
Cd	8.7	1.45	112.4	12.90×10^{-3}
Tl	11.5	0.87	204.1	4.26×10^{-3}
Sn	10.7	1.53	119.0	12.85×10^{-3}
Pb	9.4	1.50	206.9	7.25×10^{-3}

Trägt man nun die Gröfsen von k qcm/Tag/Atomgew. als Ordinaten einer Kurve auf, deren Abszissen die Atomgewichte sind, so erhält man eigentlich nicht eine einzige, sondern zwei Kurven, die in der Figur mit 1 bzw. 2 bezeichnet sind. Auf Kurve 1 liegen die Metalle Li, Na, K, Ca, Rb, Sr, Cs, Ba und Tl, die sämtlich mit Quecksilber Verbindungen liefern. Auf Kurve 2 aber liegen die Metalle Zn, Cd, Sn und Pb, die nicht imstande sind, mit Quecksilber Verbindungen zu bilden.[1]

Die Diffusionskonstanten der verschiedenen Stoffe sind meist nicht sehr voneinander verschieden; im allgemeinen sind sie um so kleiner, je gröfser das Molekulargewicht der Stoffe wird. Bezieht man wie gewöhnlich die Konstante auf Konzentrationen, die durch

[1] H. C. Bijl, *Zeitschr. phys. Chem.* **41** (1902), 641. — N. Puschin, *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 201—254. — Van Heteren, *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 129, glaubt aber Zeichen gefunden zu haben, dafs sich unter Umständen Sn mit Hg verbindet; eine Formel zu ermitteln gelang ihm aber nicht.

Gewichtsprozente gemessen werden, so liegt ein doppelter Grund für diese Annahme vor. Einmal wird der Unterschied der osmo-

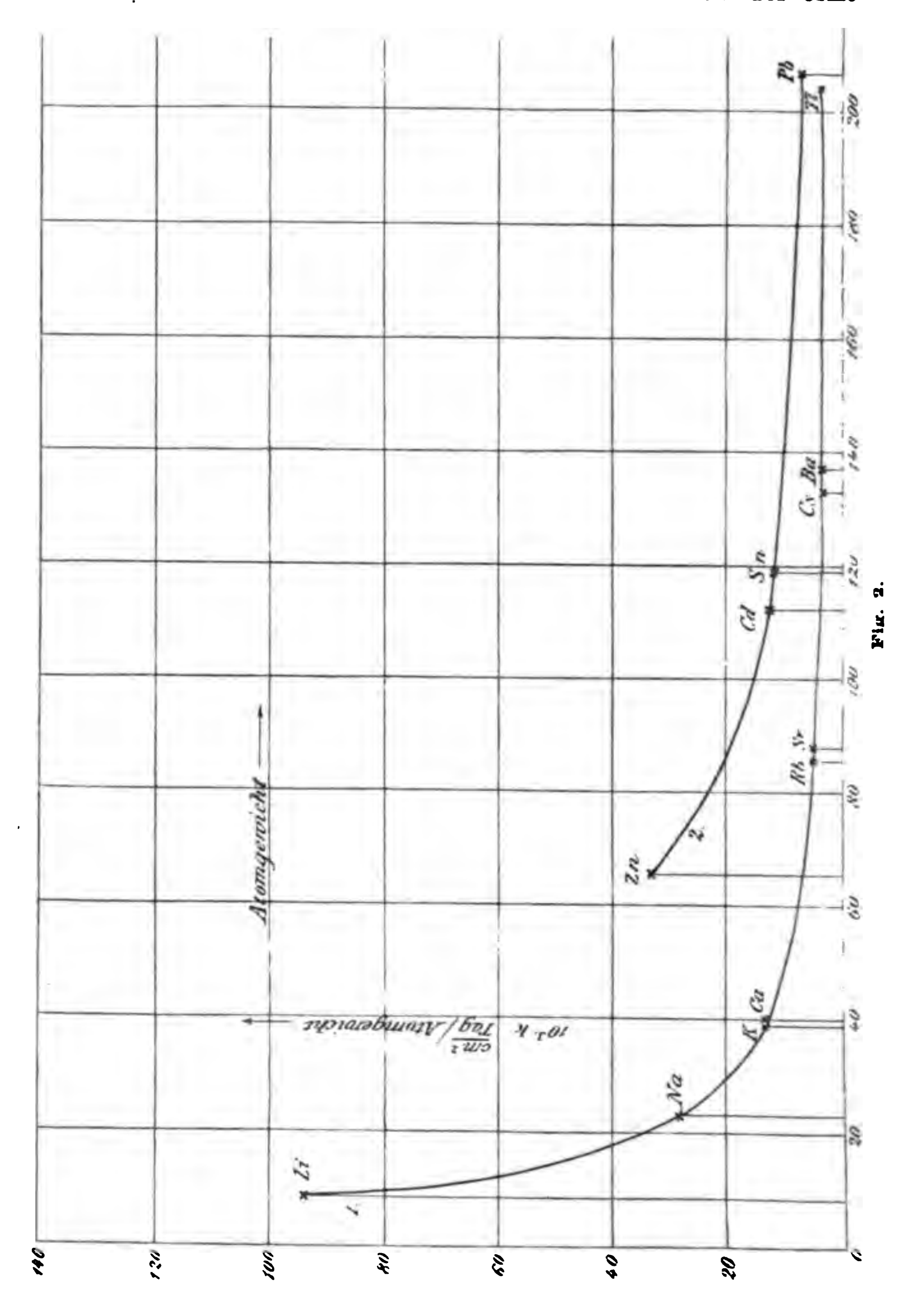


Fig. 2.

tischen Drucke für den gleichen Unterschied des Gewichtsgehaltes um so kleiner, je gröfser das Molekulargewicht ist; andererseits wandern auch die hochmolekularen Stoffe bei gleichen Unterschieden des osmotischen Druckes viel langsamer, denn sie erfahren eine gröfsere Reibung, was auf einen gröfseren Querschnitt der wandernden Molekeln beruht. Berechnet man aber aus den Diffusionskonstanten die relative Anzahl Moleküle, die in einer bestimmten Zeit durch den Querschnitt hindurchwandern, so ersieht man, wie in der Figur gezeigt, dafs sich in diesem Falle die Metalle, welche mit Hg Verbindungen liefern, denjenigen, welche mit Hg eine Verbindung nicht eingehen, gegenüber verschieden verhalten; falls die Atomgewichte ungefähr gleich sind, diffundieren jene unseren Erwartungen entsprechend langsamer in Quecksilber als Zn, Cd, Sn und Pb. Daraus erklärt sich, dafs wir zwei Kurven erhalten haben.

Merkwürdigerweise fand v. Wogau, dafs die unter der Hypothese der Einatomigkeit der im Hg gelösten Metalle berechneten Diffusionskonstanten der Alkalien und der Erdalkalien, sowie die des Thalliums in Quecksilber — d. h. gerade derjenigen Metalle, welche mit Hg Verbindungen zu liefern imstande sind, und welche auf Kurve 1 liegen — mit den beobachteten verhältnismäfsig gut übereinstimmen, während bei den Metallen Zn, Cd, Sn und Pb, die in Quecksilberlösung doch wirklich einatomig zu sein scheinen, sowohl die Diffusionskonstanten wie auch deren Temperaturkoeffizienten durch die theoretischen Betrachtungen nicht dargestellt werden.

Zusammenfassung.

Die Hauptresultate der vorliegenden Arbeit lassen sich folgenderweise zusammenfassen:

Es wurde gezeigt:

1. Dafs die Untersuchungen von Ramsay, Tammann u. a. nur lehren, dafs in deren verdünnten Quecksilberlösungen die Alkalibzw. Erdalkalimetalle entweder in Form der Einatomigkeit, oder aber in Form von Verbindungen, die nur ein Atom des amalgamierten Metalles im Molekül enthalten, in Quecksilber gelöst vorliegen;

2. dafs in deren (auch verdünnten) Quecksilberlösungen jene Metalle wirklich in Form solcher im Quecksilber gelösten Verbindungen vorliegen;.

3. dafs die Beständigkeit der Merkuride von K, Rb und Cs bzw. von Ca, Sr und Ba, der entsprechenden Triad der zweiten Gruppe des periodischen Systems, mit deren Atomgewichten, d. h., mit deren chemischen Aktivität, zunimmt;

4. dafs, bei den äquimolaren Quecksilberauflösungen der Alkali- und Erdalkalimetalle im ganzen, die Spannungsreihe folgendermafsen zusammengesetzt ist:

+Li, Ca, K, Rb, Cs, Na, Sr, Ba —;

und 5. dafs die Arbeit von Max von Wogau über die Diffusion von Metallen in Quecksilber eigentlich mit den vom Verfasser gezogenen Schlüssen vorzüglich übeinstimmt.

Urbana, Ill., Chem. Laboratorium der Universität von Illinois.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. April 1908.

Zur Frage über die Existenz verschiedener Modifikationen des gewöhnlichen grauen Silbers.

Von

L. Pissarjewsky.

Die Beobachtung der bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstante der Reaktion: $Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (Ag)$ auftretenden Erscheinungen führt unwillkürlich zu dem Gedanken, dafs bei der gegenseitigen Einwirkung von Ag_2SO_4 und $FeSO_4$ aus der Lösung ein Gemisch von verschiedenen Modifikationen von Silber ausfällt.

Eine vorläufige Mitteilung über die Resultate der Bestimmung der Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion auf chemischem Wege ist von mir im Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft im Jahre 1903 veröffentlicht worden.[1]

In der unten angeführten Tabelle sind diese Resultate zusammengefafst.

Tabelle 1.

Bestimmung der Konstante von links nach rechts (25°).

Zeit d. Drehung d. Kolben mit der Mischung in Stunden	Konzentration im Moment d. Mischens		Konzentration im Moment der Bestimmung			$k = \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{C_{Ag^{\cdot}} \times C_{Fe^{\cdot\cdot}}}$
	$C_{Ag^{\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdot\cdot}}$	$C_{Ag^{\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdot\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$	
40	0.01314	0.01235	0.00786	0.00813	0.00512	80
50	0.01314	0.01235	0.00718	0.00752	0.00573	106
50	0.00876	0.00883	0.00535	0.00555	0.00328	111
90	0.01314	0.01235	0.00684	0.00743	0.00582	115
90	0.00876	0.00883	0.00516	0.00553	0.00330	116
168	0.01314	0.01338	0.00660	0.00730	0.00608	126
240	0.01314	0.01338	0.00672	0.00721	0.00617	127
288	0.01314	0.01338	0.00670	0.00724	0.00614	126
360	0.01314	0.01338	0.00675	0.00726	0.00612	125

[1] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 35 (1903), 1204.

Da bei einer Dauer der Drehung von 168, 240 und 360 Stunden k beständig bleibt, und zwar gleich **126**, so kann man diese Gröfse für die Gleichgewichtskonstante der untersuchten Reaktion halten, ungeachtet dessen, dafs von rechts nach links, d. h. bei einer Einwirkung auf Silberpulver (auf elektrolytischem Wege gewonnenes) der Wert für k blofs **160** erreichte (nach 384 Stunden Drehung).

Eine Untersuchung dieser Reaktion, welche gegenwärtig in meinem Laboratorium ausgeführt wird,[1] ergibt etwas andere Resultate, wie aus den unten angeführten Tabellen ersichtlich ist.

Tabelle 2.

Bestimmung der Konstante von links nach rechts (25°).

Zeit der Drehung in Stunden	Konz. im Moment des Mischens		Konzentration im Moment der Bestimmung			$k = \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{C_{Ag^{\cdot}} \times C_{Fe^{\cdot\cdot}}}$
	$C_{Ag^{\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdot\cdot}}$	$C_{Ag^{\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdot\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$	
0.02	0.01076	0.00695	0.00818	0.00437	0.00258	72
2	0.01229	0.01190	0.00735	0.00696	0.00494	97
2	0.00861	0.00556	0.00677	0.00372	0.00184	73
130	0.00861	0.00556	0.00668	0.00363	0.00193	80
17	0.01434	0.00927	0.00979	0.00472	0.00455	99
40	0.01434	0.00927	0.00957	0.00477	0.00450	110

Bei den beiden letzten Versuchen (Dauer der Drehung 17 und 40 Stunden) wurde zu der Mischung eine kolloidale Platinlösung hinzugegeben.

Tabelle 3.

Zur Bestimmung der Konstante wurden derartige Konzentrationen aller reagierenden Substanzen genommen, dafs im Moment des Mischens $\frac{C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{C_{Ag^{\cdot}} \times C_{Fe^{\cdot\cdot}}} = 126$ ist, d. h. den für die Konstante vorauszusetzenden Wert ergibt.

Zeit der Drehung in Stdn.	Konzentration im Moment des Mischens			Konzentration im Moment der Bestimmung			$k = \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{C_{Ag^{\cdot}} \times C_{Fe^{\cdot\cdot}}}$
	$C_{Ag^{\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdot\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$	$C_{Ag^{\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdot\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$	
15	0.00689	0.00695	0.00606	0.00703	0.00709	0.00592	119
120	0.00689	0.00695	0.00606	0.00762	0.00768	0.00533	91

[1] Die Bestimmung der Konstante dieser Reaktion auf chemischem Wege und mittels Bestimmung der E.M.K. des Elementes Ag | Ag_2SO_4 | $\frac{Fe_2(SO_4)_3}{FeSO_4}$ | Pt wird von Herrn stud. N. Tananajeff ausgeführt.

Die unten angeführten Zahlen sind den von ihm bis zur gegenwärtigen Zeit erhaltenen Resultaten entnommen.

Die Versuche zur Bestimmung der Konstante von rechts nach links, auf dem Wege der Einwirkung zwischen pulverförmigem Silber, welches auf elektrolytischem Wege nach der Methode von N. TANANAJEFF[1] erhalten wurde, und einer Lösung von $Fe_2(SO_4)_3$, ergaben im Mittel den Wert **135**. (Die Schwankungen gingen von 130 bis 141; Zeit der Drehung der Kolben 2.5 bis 100 Stunden; 6 Versuche.)

Wir treten an die Diskussion der oben gegebenen Versuchsdaten heran.

Bei der Betrachtung der in Tabelle 1 gegebenen Versuchsresultate sehen wir, daſs bei ein und denselben Konzentrationen der für die Versuche genommenen Lösungen von $Ag^{\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$, die Konstante mit der Dauer der Drehung der Kolben zunimmt, indem sie dem Werte 126, welcher augenscheinlich ihr Grenzwert ist, zustrebt.

Wenn wir dagegen diejenigen Versuchsresultate aus den Tabellen 1 und 2 betrachten, welche ungefähr dieselben Konzentrationen der zur Reaktion gelangenden $Ag^{\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ besitzen, so kommen wir zu etwas anderen Schlüssen.

So erhalten wir beim Vergleich der Versuche 3 und 5 aus Tabelle 1 mit dem Versuch 4 aus Tabelle 2 folgendes:

In den Versuchen 3 und 5 (Tabelle 1) vergröſsert sich die Konstante, wie schon erwähnt, mit Zunahme der Dauer der Drehung; im Versuch 4 (Tabelle 2) dagegen erreicht die Konstante nach 130 Stunden, d. h. im Laufe einer dreimal längeren Zeit, als bei Versuch 3 aus Tabelle 1, nur den Wert 80, anstatt 111, wie beim Versuch 3 (Tabelle 1).

Weiter ist aus Tabelle 3 zu ersehen, daſs bei Mischung von pulverförmigem Silber mit $Ag^{\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ in solchen Konzentrationen, daſs im Moment des Mischens $\frac{C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{C_{Ag^{\cdot}} \times C_{Fe^{\cdot\cdot}}}$ gleich ist der auf Grund der Tabelle 1 vorauszusetzenden Konstante, d. h. 126, und Drehung der Kölbchen mit dem Gemisch im Thermostaten, nach 15 Stunden $k = \mathbf{119}$ und nach 120 Stunden $k = \mathbf{91}$ ist, d. h. die Reaktion bleibt nicht im Zustande des Gleichgewichtes; folglich ist 126 nicht der wahre Wert für die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion.

Andererseits wurde bei den letzten Versuchen zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante von rechts nach links nur der Wert **135** erreicht, welcher näher zu 126 als zu 91 ist.

---

[1] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **40** (1908), 197.

Alles oben Dargelegte kann erklärt werden durch die Voraussetzung, daſs bei der gegenseitigen Einwirkung von Ag_2SO_4 auf $FeSO_4$ verschiedene Modifikationen von Silber oder ein Gemisch verschiedener Modifikationen ausfällt, wobei jeder derselben ein bestimmter Wert der Gleichgewichtskonstante entspricht.

Man kann auf Grund der angeführten Tabellen als das wahrscheinlichste annehmen, daſs zwei derartige Konstanten existieren, und zwar $k = \mathbf{126}$ und $k = \mathbf{96}$.

Auf Grund dieses kann man voraussetzen, daſs mindestens zwei Modifikationen des grauen Silbers existieren und daſs bei der gegenseitigen Einwirkung von Ag_2SO_4 auf $FeSO_4$ Gemische dieser beiden Modifikationen verschiedener Zusammensetzung ausfallen.

Mit der Zeit verwandeln sich diese Gemische in eine Modifikation, und zwar in diejenige, welcher für k der Mittelwert von $\frac{126 + 135}{2} = 130$ entspricht.

Daher wird nach einer längeren Zeit (bei Fällung der Reaktion von rechts nach links) dieser Wert der Konstante erhalten.

Wenn wir andererseits danach urteilen, daſs schon nach 1 Minute nach Mischung der Lösungen von Ag_2SO_4 und $FeSO_4$ für k der Wert 72 erreicht wird, nach 40 Stunden aber der Wert 80 (bei den entsprechenden Konzentrationen), so kann man annehmen, daſs bei beliebigen Konzentrationen der zu mischenden Lösungen nach 15 Stunden der Grenzwert für k erreicht sein wird.

Die bedeutenden Schwankungen der Werte für k erklären sich wiederum dadurch, daſs bei dieser Reaktion Gemische verschiedener Modifikationen des grauen Silbers ausfallen.

Wenn wir aus den Daten der Tabellen 1, 2 und 3 den Mittelwert für k berechnen (indem wir die Versuche berücksichtigen, bei welchen die Dauer der Drehung nicht weniger als 15 Stunden beträgt), so erhalten wir $k = \mathbf{102}$.

Eine Kontrolle mittels der Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Elementes $Ag \mid Ag_2SO_4 \mid \frac{FeSO_4}{Fe_2(SO_4)_3} \mid Pt$, ergab Werte für k, welche zwischen 118 und 102 schwankten, im Mittel folglich den Wert **110**.

Alles Dargelegte macht die Existenz von mindestens zwei Modifikationen des gewöhnlichen grauen Silbers sehr wahrscheinlich.

R. LUTHER[1] erwähnt, daſs das violette Silber nach den Versuchen von KAY über gröſsere freie Energie verfügt, als das gewöhnliche graue Silber. Wenn das graue Silber in verschiedenen Modifikationen existiert, so muſs einer jeden derselben eine bestimmte Gröſse der freien Energie entsprechen und folglich auch eine bestimmte Konstante für das Gleichgewicht der gegebenen Reaktion.

Die Messung der Potentiale von silbernen Elektroden, welche aus pulverförmigem Silber zusammengestellt wurden (das Silber wurde nach ein und derselben Methode erhalten) und der Lösungen von Ag_2SO_4, bekräftigen dieses.

Tabelle 4.

Konzentration von $Ag^{\cdot}$ der silbernen Elektrode	Herstellungsweise des Elektrodensilbers	Die Gröſse *Tl* 25° der silbernen Elektrode
0.0455	durch Elektrolyse von $AgNO_3$, Methode TANANAJEFF[2]	0.9937
0.0455	dasselbe	0.9868
0.0238	dasselbe Silber, wie bei Vers. 2	0.9727
0.0238	nach derselben Methode	0.9810
0.0239	gefällt aus Ag_2SO_4 mit $FeSO_4$	0.9829
0.0239	dasselbe	0.9836

Wie aus der angeführten Tabelle ersichtlich ist, unterschieden sich die Potentiale der silbernen Elektroden, deren Silber unter gleichen Bedingungen erhalten wurde, bedeutend voneinander.

Beim 1. und 2. Versuch ist die Differenz gleich 0.0069; beim 3. und 4. — 0.0083; beim 5. und 6. — 0.0007 Volt.

Dabei wurden die Elektroden nach den Angaben von RICHARDS und LEWIS[3] bei solchen Bedingungen zusammengestellt, bei welchen die Differenz zweier Elektroden nicht gröſser als 0.0002 Volt sein durfte.

Die Messung der Potentiale der silbernen Elektroden wurde mit einer Genauigkeit bis zu 0.00005 (und sogar bis 0.00003) ausgeführt.

Mithin führen auch die Messungen der Potentiale verschiedener silberner Elektroden zu der Annahme, daſs sowohl bei der Herstellung des pulverförmigen Silbers durch Elektrolyse von $AgNO_3$,

[1] „Über das elektr. Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydsstufen, *Zeitschr. phys. Chem.* 36, 4.

[2] l. c.

[3] RICHARDS und LEWIS, *Zeitschr. phys. Chem.* 28 (1899), 8.

als auch durch Fällung aus Ag_2SO_4 mit einer Lösung von $FeSO_4$, verschiedene Modifikationen des grauen Silbers erhalten werden.

Wenn dieses sich wirklich so verhält, so müssen bei der Bestimmung des Wärmeeffektes der Reaktion $Ag_2SO_4 + FeSO_4$ verschiedene Zahlen abhängig von der Zusammensetzung des ausgefallenen Gemisches verschiedener Modifikationen erhalten werden.

Währenddessen fallen zwei von mir ausgeführte Bestimmungen des Wärmeeffektes dieser Reaktion vollständig zusammen.[1] Diese Übereinstimmung konnte daher rühren, dafs in beiden Fällen in überwiegendem Mafse ein und dieselbe Modifikation ausgefallen war.

In Anbetracht dessen habe ich eine Reihe von Bestimmungen des Wärmeeffektes dieser Reaktion ausgeführt. Wie zu erwarten war, erwies sich, dafs der Wärmeeffekt bedeutenden Schwankungen unterworfen ist.

Die Versuche wurden bei 16.5° im Kalorimeter von Berthelot ausgeführt, und zwar immer auf die Weise, dafs zu einer überschüssigen Lösung von $FeSO_4$ die Lösung von Ag_2SO_4 gegeben wurde. Bei denjenigen Versuchen, bei welchen je 250 ccm der Lösungen gemischt wurden, betrug der Wasserwert des Kalorimeters (aus Glas) und des Thermometers 16.76, bei denjenigen, bei welchen 200 ccm gemischt wurden, — 16.48.

Diese Reaktion ist äufserst bequem für kalorimetrische Messungen (natürlich bei Gebrauch eines Überschusses von $FeSO_4$), da sie sehr schnell zu Ende geht; die Steigerung der Temperatur erfolgt nur während zweier Minuten nach erfolgter Mischung.

Die Reaktionswärme $Ag_2SO_4 + FeSO_4$ in wässeriger Lösung.

1. Versuch.

Es wurden gemischt: 250 ccm Ag_2SO_4 ($C_{Ag^{\cdot}} = 0.04616$)
250 „ $FeSO_4$ ($C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 2$)

(es wurden zur $FeSO_4$-Lösung 5 ccm 20 %iger H_2SO_4 hinzugefügt).

Temperatursteigerung = **+0.293°**

Wärmetönung bezogen auf 1 g-Atom Ag = **+13.120 cal.**

Bei diesem Versuch fiel das Silber als leichte schwammige Masse aus.

[1] L. Pissarjewsky, l. c.

2. Versuch.

200 ccm Ag_2SO_4 ($C_{Ag^{\cdot}} = 0.04578$)
200 „ $FeSO_4$ ($C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 2$)

(es wurden zur $FeSO_4$-Lösung 4 Tropfen 20 % iger H_2SO_4 hinzugefügt).

Temperatursteigerung = $+0.155^{0}$
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = $+7.051$ cal.

Das Silber fiel in Form eines sich leicht zu Boden setzenden Pulvers aus.

3. Versuch.

250 ccm Ag_2SO_4 ($C_{Ag^{\cdot}} = 0.04636$)
250 „ $FeSO_4$ ($C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 2$)

Temperatursteigerung = $+0.265^{0}$
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = $+11.815$ cal.

Das Silber fiel teils als leichte schwammige Masse, teils als leichtes Pulver aus.

4. Versuch.

250 ccm Ag_2SO_4 (Konzentrationen wie bei Versuch 3)
250 „ $FeSO_4$ (Konzentrationen wie bei Versuch 3)

Temperatursteigerung = $+0.245^{0}$
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = $+10.929$ cal.

Das Silber fiel als schwammige Masse und als leichtes Pulver aus.

Bestimmung der Menge des bei den Versuchen 3 und 4 ausgefallenen Silbers.

Zur Bestimmung des ausgefallenen Silbers wurde dasselbe abfiltriert, ausgewaschen und in HNO_3 gelöst; die Lösung wurde in einen 100 ccm-Kolben gegossen und derselbe bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt; danach wurden dem Kolben aliquote Teile entnommen und mit Rhodanammon titriert.

Bei Versuch 3:

ausgefallen — 92.41 % Ag
in Lösung geblieben — 7.59 % Ag

Bei Versuch 4:

ausgefallen 92.12 % Ag
in Lösung geblieben 7.88 % Ag

Hieraus ersieht man, daſs selbst bei einem so groſsen Überschuſs von $FeSO_4$, wie er bei diesen Versuchen genommen wurde, ein groſser Teil des Silbers in Lösung bleibt.

Wenn wir für Versuch 3 und 4 die freiwerdende Wärme in Kalorien berechnen unter der Annahme, daſs alles Silber ausgefällt wird, so erhalten wir:

für Versuch 3 . . . . +12.785 cal.
„ „ 4 . . . . +11.861 „

d. h. es ergibt sich eine Differenz, welche bedeutend gröſser als der Versuchsfehler ist.

Doch ist es trotzdem wahrscheinlich, daſs bei diesen beiden Versuchen in überwiegendem Maſse ein und dieselbe Modifikation ausgefallen war; diese Annahme kann man auf Grund dessen machen, daſs die Differenz der Wärmeeffekte immerhin nicht sehr groſs ist; auſserdem waren die Niederschläge bei diesen beiden Versuchen einander auſserordentlich ähnlich.

Bei Zusammenstellung der oben angeführten Versuche erhalten wir:

Tabelle 5.

Menge d. zur $FeSO_4$-Lösg. hinzugefügten 20 % H_2SO_4	Anzahl der cal. auf 1 g-Atom Ag	Äuſsere Form des ausgeführten Silbers	Prozentsatz des ausgefallen. Silbers
1. 5 ccm	+13.120	sehr leichte schwammige Masse	—
2. 4 Tropfen	+7.051	schweres Pulver	—
3. —	+11.815	teils schwammig, teils als Pulver	92.41 %
4. —	+10.929	teils als leichte schwammige Masse, teils als Pulver	92.12 %

Diese Zusammenstellung der Versuche kann auf den Gedanken bringen, daſs die hinzugefügte H_2SO_4 auf den Wärmeeffekt der Reaktion einwirkt.

Dieser Einfluſs kann von zweierlei Art sein. Es wäre möglich, doch wenig wahrscheinlich, daſs das ausfallende Silber sich in der

in der Lösung enthaltenen Schwefelsäure löst, oder die letztere wirkt, was wahrscheinlicher ist, als Mitte in welcher die Reaktion verläuft (wie bekannt, ist die Reaktionswärme ein und derselben Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln meistenteils ungleich).

Zur Entscheidung dieser Frage wurden zwei Versuche in $^1/_1$ n. Schwefelsäure vorgenommen.

Wärmeeffekt bei der gegenseitigen Einwirkung von Ag_2SO_4 und $FeSO_4$ in $^1/_1$ n. H_2SO_4.

1. Versuch.

200 ccm Ag_2SO_4 in $^1/_1$ n. H_2SO_4 ($C_{Ag^\cdot} = 0.0452$)
200 „ $FeSO_4$ in $^1/_1$ n. H_2SO_4 ($C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 2$)

Temperatursteigerung = **+ 0.101°**
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = **+ 4.653 cal.**

Das Silber fiel als recht schweres Pulver aus. Der Prozentsatz des ausgefallenen Silbers war 96.38 %.

2. Versuch.

250 ccm Ag_2SO_4 in $^1/_1$ n. H_2SO_4 ($C_{Ag^\cdot} = 0.044$)
250 „ $FeSO_4$ in $^1/_1$ n. H_2SO_4 ($C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 2$)

Temperatursteigerung = **+ 0.07°**
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = **+ 3.289 cal.**

Das Silber fiel in Form leichter Klümpchen und als Pulver aus.

Der Prozentsatz des ausgefallenen Silbers betrug 94.4 %.

Wie beim ersten, so auch beim zweiten Versuch, fiel mehr Silber aus (94.4 % und 96.38 % anstatt 92.4 %) als bei den Versuchen in wässeriger Lösung; folglich hängt die Änderung des Wärmeeffekts nicht davon ab, dafs das ausfallende Silber sich in der Schwefelsäure löst, sondern daran, dafs die Mitte, in welcher die Reaktion verläuft, verändert ist.

Wenn wir für diese beiden Versuche in $^1/_1$ n. Schwefelsäure die freibleibende Wärmemenge in cal. berechnen unter der Annahme, dafs alles Silber ausfallen wird, so erhalten wir:

1. Versuch . . . . **+ 4.828 cal.**
2. Versuch . . . . **+ 3.484** „

d. h. bedeutend voneinander abweichende Zahlen. Mithin läfst si
auch in einem anderen Lösungsmittel die Unbeständigkeit der Grö

des Wärmeeffektes beobachten. Die in beiden Fällen erhaltenen Niederschläge von Silber unterscheiden sich in ihrer äufseren Form: beim ersten Versuche fiel ein recht schweres Pulver, beim zweiten schwammige leichte Klümpchen und Pulver aus. Auch hier fallen, augenblicklich, verschiedene Modifikationen von Silber.

Es war von Interesse, Bestimmungen des Wärmeeffektes dieser Reaktion in noch anderen Lösungsmitteln vorzunehmen, um zu beobachten, ob auch hier eine Unbeständigkeit des Wärmeeffektes zutage tritt. Wenn bei verschiedenen Lösungsmitteln eine Unbeständigkeit des Wärmeeffektes zu beobachten ist, so hängt bei dieser Reaktion das Ausfallen verschiedener Modifikationen des grauen Silbers nicht vom Lösungsmittel ab.

Die Untersuchung des Wärmeeffektes einer Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln ist für mich auch in anderer Beziehung interessant.

Die Frage über den Einflufs des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtskonstante ist für mich schon lange von Interesse.

Unlängst habe ich die bedeutende Änderung der Gleichgewichtskonstante einiger Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln, welche in bestimmter Abhängigkeit von der inneren Reibung des Lösungsmittels steht, bewiesen. (Diese Arbeit wird sehr bald im Druck erscheinen.)

Da zwischen der freien Energie einer Reaktion und dem Wärmeeffekt derselben eine bekannte Beziehung besteht, so mufs unzweifelhaft zwischen dem Wärmeeffekt einer gegebenen Reaktion und der inneren Reibung des Lösungsmittels eine Beziehung herrschen, wenn zwischen der inneren Reibung und der freien Energie eine solche besteht.

Auch von diesem Gesichtspunkte aus ist die Bestimmung des Wärmeeffektes einer Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln interessant.

Daher habe ich die Bestimmung des Wärmeeffektes der untersuchten Reaktion in 23.7 $^0/_0$ wässeriger Glycerin- und 10.5 $^0/_0$ Mannitlösung ausgeführt.

Wärmeeffekt bei gegenseitiger Einwirkung von Ag_2SO_4 auf $FeSO_4$ in 10.5 $^0/_0$ Mannitlösung.

(Spez. Gew. der 10.5 $^0/_0$ Mannitlösung = 1.04;
Wärmekapazität = 0.93.)

I. 200 ccm Ag_2SO_4 ($C_{Ag^{\cdot}} = 0.0394$)
200 „ $FeSO_4$ ($C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 2$)

(es wurden zur $FeSO_4$-Lösung 3 ccm 20 % H_2SO_4 hinzugefügt).

Temperatursteigerung = + 0.211°
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = + 11.078 cal.

Das Silber fiel in Form von Pulver und teils als schwammige Masse aus.

II. 200 ccm Ag_2SO_4 ($C_{Ag^{\cdot}} = 0.0421$)
200 „ $FeSO_4$ ($C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 2$)

(es wurden zur $FeSO_4$-Lösung ca. 4 Tropfen 20 % H_2SO_4 hinzugefügt).

Temperatursteigerung = + 0.307°
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = + 14.523 cal.

Das Silber fiel aus in Gestalt einer ebenso leichten, schwammigen Masse wie bei Versuch 1 der Tabelle 6.

III. Dieselben Mengen wie bei Versuch II.
Temperatursteigerung = + 0.280°
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = + 13.245 cal.

Das Silber fiel teils als schwammige Masse, teils als Pulver aus.

Wärmeeffekt in 23.7 % Glycerinlösung.

(Sez. Gew. der 23.7 % Glycerinlösung = 1.06; Wärmekapazität derselben = 0.899.)

I. 200 ccm Ag_2SO_4 ($C_{Ag^{\cdot}} = 0.0366$)
200 „ $FeSO_4$ ($C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 2$)
(4 Tropfen 20 % H_2SO_4).

Temperatursteigerung = + 0.182°
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = + 9.849 cal.

Das Silber fiel in Gestalt eines feinen Pulvers aus.

II. Dieselben Mengen wie bei Versuch I.
Temperatursteigerung = + 0.169°
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = + 10.711 cal.

Das Silber fiel als Pulver, gemischt mit Klümpchen, au[illegible]
Das bei dem zweiten Versuch in Mannitlösung ausg[illegible]

Tabelle 6.

Lösungsmittel	Zahl der cal. auf 1 g-Atom Ag	Äufsere Gestalt des ausgefallenen Silbers
10.5 °/₀ wässerige Mannitlösung	1. 11.078	Pulver und Schwamm
	2. 14.523	leichte schwammige Masse
	3. 13.245	Schwamm und ein wenig Pulver
23.7 °/₀ Glycerinlösung	1. 9.849	feines Pulver
	2. 10.711	Pulver und ein wenig schwammiger Klümpchen

Silber hatte genau dasselbe Aussehen wie dasjenige, welches bei Versuch I, Tabelle 6 ausfiel (in wässeriger Lösung). Dasselbe Aussehen zeigt auch das Silber, welches durch Elektrolyse erhalten wird unter den Bedingungen, welche stud. N. Tananajeff zur Erlangung eines sehr reaktionsfähigen grauen Silbers ausgearbeitet hat.

Diesem Silber entspricht wahrscheinlich in wässeriger Lösung $k = 126$ und ein Wärmeeffekt von ca. 13.120 cal. auf 1 g-Atom Ag, in 10.5 °/₀ Mannitlösung $k =$ ca. 6.7 und ein Wärmeeffekt von ca. 14.523.

Das Verhältnis des diesem Silber entsprechenden Wärmeeffektes in Mannitlösung zum Wärmeeffekt in wässeriger Lösung ist 1.11; das Verhältnis der inneren Reibung der 10.5 °/₀ Mannitlösung zur inneren Reibung des Wassers ist = 1.36, so dafs:

$$\eta_M : \eta_W = Q_M^3 : Q_W^3.$$

Bei dem ersten Versuch in 23.7 °/₀ Glycerinlösung fiel das Silber in Gestalt eines Pulvers aus, welches seinem Aussehen nach grofse Ähnlichkeit mit dem laut Versuch II, Tabelle 6 ausgefallenen Silber zeigte, welch letzterem ein Wärmeeffekt von 7.051 cal. entspricht. Das Verhältnis des Wärmeeffektes des ersten Versuches in 23.7 °/₀ Glycerinlösung zum Wärmeeffekt des entsprechenden Versuches in Wasser (9.849 : 7.051) ist 1.4; das Verhältnis der inneren Reibung der 23.7 °/₀ Glycerinlösung zur inneren Reibung des Wassers ist gleich 1.95, so dafs:

$$\eta_{Gl} : \eta_W = Q_{Gl}^2 : Q_W^2.$$

Im allgemeinen nimmt η schneller zu als Q. Dieses bedeutet, dafs aufser η noch ein anderer Faktor auf Q von Einflufs ist.

Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich hier um den

ssoziationsgrad der bei der gegebenen Reaktion sich bildenden offe.

Ich nehme an, daſs die Beziehung zwischen dem Wärmeeffekt r gegebenen Reaktion (Q), der inneren Reibung des Lösungsttels (η), in welchem die Reaktion verläuft, und dem Dissoziationsad (α), der bei der Reaktion sich bildenden Stoffe durch folgende eichung ausgedrückt wird: $Q = k.\eta.\alpha$. In allernächster Zeit genke ich eine Reihe von Versuchen zur Aufklärung der Beziehung ischen Q, η und α auszuführen.

Der Wärmeeffekt der Reaktion zwischen Ag_2SO_4 und $FeSO_4$ Glycerinlösung und besonders in Mannitlösung ist, gleich wie in asserlösung, bedeutenden Schwankungen unterworfen; folglich len auch hier verschiedene Modifikationen oder richtiger Gemische rschiedener Modifikationen aus.

Unter den Bedingungen der oben angeführten thermochemischen rsuche fällt immer graues Silber, in Gestalt einer grauen schwamgen Masse, eines grauen Pulvers oder eines Gemisches der beiden, s. Folglich beweisen die oben beschriebenen Erscheinungen die istenz von mindestens zwei Modifikationen des gewöhnlichen auen Silbers.

Zusammenfassung.

1. Die Unbeständigkeit des Wärmeeffektes bei der gegenseitigen nwirkung von Ag_2SO_4 und $FeSO_4$ im Zusammenhang mit den scheinungen, welche bei der Bestimmung der Gleichgewichtsnstante $Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (Ag)$ und bei der Bestimmung der tentiale von silbernen Elektroden betrachtet werden, führt zu der lgerung, daſs bei dieser Reaktion Gemische verschiedener Modiationen des grauen Silbers ausfallen. Dadurch wird die Existenz n mindestens zwei Modifikationen des gewöhnlichen grauen Silbers wiesen.

2. Die Unbeständigkeit des Wärmeeffektes dieser Reaktion ist ht nur in wässeriger Lösung, sondern auch in gemischten Lösungstteln zu beobachten, wie in $^1/_1$ n. H_2SO_4, in 10.5 % Mannitlösung d 23.7 % wässeriger Glycerinlösung.

Folglich hängt die Bildung der verschiedenen Modifikationen s Silbers bei dieser Reaktion nicht vom Lösungsmittel ab.

Dorpat, Chemisches Universitätslaboratorium, 1./14. April 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. April 1908.

Über Ammoniumdoppelchromate.

Von

Max Gröger.

Die Auffindung einer Reihe bisher unbekannter Kaliumdoppelchromate durch die in dieser Zeitschrift[1] schon beschriebenen Methode der Fällung der Metallchloridlösungen mit sehr groſsen Überschüssen gesättigter Kaliumchromatlösung gab Veranlassung zu den im nachfolgenden beschriebenen Versuchen, welche die Darstellung entsprechender Ammoniumsalze zum Zwecke hatten.

Bereitung einer kaltgesättigten Lösung von normalem Ammoniumchromat.

Es ist nicht leicht, eine gesättigte Ammoniumchromatlösung herzustellen, welche weder freies Ammoniak, noch Dichromat enthält. Festes Ammoniumchromat von der erforderlichen Reinheit ist im Handel nicht erhältlich. Versucht man die Lösung durch Vermischen entsprechend konzentrierter Lösungen von Chromtrioxyd und Ammoniak herzustellen, so zeigt sich, daſs dabei so starke Erhitzung eintritt, daſs stets ein Teil der Chromsäure durch Ammoniak reduziert wird. Bei Anwendung verdünnter Lösungen läſst sich dies zwar vermeiden, jedoch ist dann ein Konzentrieren der Lösung ohne Ammoniakverlust nicht durchführbar. Aus diesem Grunde wurde zunächst durch Vermischen verdünnter Lösungen von Chromsäure und Ammoniak in entsprechenden Mengen eine Ammoniumdichromatlösung hergestellt und bis zur Krystallisation verdampft. Die abgeschiedenen Krystalle wurden durch Umkrystallisieren gereinigt. Das so erhaltene Ammoniumdichromat bestand aus rein orangeroten Krystallen. Der feste Rückstand von Chromoxyd, der beim Er-

[1] *Z. anorg. Chem.* 54 (1907), 185.



hitzen des Salzes in der Platinschale verblieb, gab an Wasser nichts Lösliches ab, war also frei von fixen Alkalien. Eine Analyse des Salzes ergab:

	Gefunden:	Berechnet:
CrO_3	79.38	79.33
NH_3	13.55	13.53

Nun wurden von diesem reinen Ammoniumdichromat 400 g abgewogen, in 1200 g Wasser von etwa 30° gelöst und mit der berechneten Menge einer vorher analysierten Ammoniaklösung von der Dichte 0.91 vermischt. Die Temperatur stieg dabei auf etwa 60°. Der Kolben, welcher die Flüssigkeit enthielt, wurde darauf, um Ammoniakverlust tunlichst zu vermeiden, sofort dicht verschlossen und erkalten gelassen. Nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die gesättigte Lösung von Ammoniumchromat von der geringen Menge festen Salzes, das sich in gelben Krystallnadeln ausgeschieden hatte, in eine Vorratsflasche abgegossen.

Statt des von der Theorie geforderten Verhältnisses 2 : 1 zwischen NH_3 und CrO_3 wurde bei der Analyse der Lösung das Verhältnis 2 : 1.024 gefunden, es enthielt nämlich bei 20° 1 l der Lösung 67.38 g NH_3 und 202.56 g CrO_3 bzw. 308.3 g $(NH_4)_2CrO_4$.

Diese fast genau doppeltmolare Lösung von Ammoniumchromat wurde für die Mehrzahl der unten beschriebenen Versuche verwendet.

Bei einigen Versuchen (die unten näher bezeichnet sind) kam eine ammoniakalische Lösung zur Benutzung, welche durch Vermischen der eben genannten Lösung mit $^1/_{10}$ ihres Volumens Ammoniaklösung von der Dichte 0.91 und einige Tage später darauffolgende Filtration hergestellt wurde. Filtration war nötig, weil durch den Ammoniakzusatz ein Teil des gelösten Ammoniumchromats ausgefällt wurde.

Bemerkenswert ist, dafs eine Lösung, welche Ammoniak und Chromsäure genau im Molekularverhältnis $2\,NH_3 : CrO_3$ enthält, nicht rein gelb, sondern ziemlich stark orange gefärbt ist. Man mufs einen ganz beträchtlichen Überschufs von Ammoniak zusetzen, um ihr die reingelbe Färbung zu erteilen, welche eine Kaliumchromatlösung von gleicher Konzentration besitzt. Es geht daraus hervor, dafs auch in sehr konzentrierter Lösung Ammoniumchromat zum Teil schon nach der Gleichung:

$$2(NH_4)_2CrO_4 \rightleftarrows 2\,NH_3 + H_2O + (NH_4)_2Cr_2O_7$$

dissoziiert ist.



Darstellung der untersuchten Chromate.

Die Metallsalzlösungen, durch welche aus der kalt gesättigten Ammoniumchromatlösung die Doppelsalze ausgefällt wurden, mufsten, um eine Hydrolyse dieser tunlichst zu vermeiden, möglichst konzentriert genommen werden. In allen Fällen, wo die Löslichkeit des betreffenden Salzes es zuliefs, kamen annähernd doppeltmolare, wo nicht, kalt gesättigte Lösungen zur Verwendung. Von wenigen Ausnahmefällen abgesehen (die unten hervorgehoben sind), wurden bei der Fällung stets in 50 ccm der Ammoniumchromatlösung unter Umrühren 10 ccm der betreffenden Metallsalzlösung eingetropft. Die ausgefallenen Niederschläge wurden erst nach längerer Berührung mit der Mutterlauge von dieser durch Filtration getrennt. Vollständige Trennung war nicht möglich, weil alle diese Niederschläge beim Auswaschen mit Wasser Zersetzung erlitten. Deshalb wurden sie nur auf gehärtetem Filter vor der Pumpe rasch abgesaugt, dann sofort auf einer Platte aus porösem Ton durch Auspressen von der Hauptmenge der anhaftenden Mutterlauge befreit, sodann auf eine zweite Tonplatte übertragen und auf dieser an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur trocknen gelassen. Die so erhaltenen Präparate sind im folgenden als Rohniederschläge bezeichnet.

Die Mutterlaugen wurden analysiert. Aus der Zusammensetzung dieser und dem Gehalt der Rohniederschläge an Ammoniumchlorid (bzw. -nitrat oder -acetat) wurde dann die Zusammensetzung der von Mutterlauge frei gedachten Niederschläge, die im folgenden Reinniederschläge genannt werden sollen, berechnet. Diese Berechnung ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, weil das in der anhaftenden Mutterlauge enthaltene Ammoniumchromat beim Eintrocknen unter Ammoniakverlust zum Teil in Ammoniumdichromat übergeht, jedoch ist aus nachstehendem zu ersehen, dafs die Menge der beim Niederschlag verbleibenden Mutterlauge durchweg so gering ist, dafs es ohne Bedeutung ist, ob man das in der eingetrockneten Mutterlauge enthaltene CrO_3 als $(NH_4)_2CrO_4$ oder, wie es bei unten stehenden Beleganalysen immer geschehen ist, als $(NH_4)_2Cr_2O_7$ in Rechnung setzt.

1. Ammoniumbariumchromat.

Lösungen von Ammoniumchromat und Bariumchlorid von oben angegebener Konzentration vermischt, gaben einen voluminösen hellgelben, anfangs amorphen Niederschlag, der, in Berührung mit der

Mutterlauge bleibend, allmählich krystallinisch wurde. Er bestand dann aus kleinen, im durchfallenden Licht des Mikroskopes blaſsgelb erscheinenden, sechsseitigen Täfelchen. Nach zwei Wochen wurde er von der Mutterlauge getrennt und analysiert. Die Analyse ergab:

Prozente:			Molekularverhältnis:			
			BaO	: NH_3	: CrO_3	: NH_4Cl
BaO	35.36					
NH_3	8.97	Im Rohniederschlag	1	2.282	2.213	0.016
CrO_3	51.06	In der Mutterlauge	0	0.032	0.032	0.016
NH_4Cl	0.20	Im Reinniederschlag	1	2.250	2.181	0

Danach ist wohl anzunehmen, daſs der Niederschlag im wesentlichen aus der Verbindung: $BaCrO_4 . (NH_4)_2CrO_4$ besteht, welche eine kleine Menge Ammoniumchromat (etwa 0.125 Mol.) durch Adsorption festhält.

Durch Einwirkung von Wasser zerfällt die Verbindung in ihre Komponenten.

Beim Erhitzen hinterläſst sie ein Gemenge von Bariumchromat und Chromoxyd.

2. Ammoniumstrontiumchromat.

Zur Fällung wurde Strontiumchlorid verwendet. Es entstand ein hellgelber krystallinischer Niederschlag, der, wie die mikroskopische Prüfung zeigte, aus trüben, ziemlich groſsen, kugeligen Krystallaggregaten bestand.

Er blieb in Berührung mit der Mutterlauge unverändert. Seine Analyse ergab:

Prozente:			Molekularverhältnis:			
			SrO	: NH_3	: CrO_3	: NH_4Cl
SrO	28.33					
NH_3	9.74	Im Rohniederschlag	1	2.088	2.044	0.028
CrO_3	55.95	In der Mutterlauge	0	0.042	0.042	0.028
NH_4Cl	0.41	Im Reinniederschlag	1	2.046	2.002	0

Dieser Zusammensetzung entspricht die Verbindung: $SrCrO_4 . (NH_4)_2CrO_4$. Durch Wasser wird auch dieses Doppelsalz zerlegt. Beim Glühen hinterläſst es ein Gemenge von Strontiumchromat und Chromoxyd.

3. Ammoniumcalciumchromat.

Beim Vermischen der Lösungen von Calciumchlorid und Ammoniumchromat entstand kein Niederschlag. Bei Konzentration der Mischung über Ätzkali im Exsiccator krystallisierte zunächst Am-

moniumchromat aus, während Calciumchromat in der Mutterlauge sich anhäufte. Ein leichtlösliches Doppelsalz von beiden, welches ohne Zweifel darin enthalten war, konnte natürlich auf diesem Wege nicht rein erhalten werden.

4. Ammoniummagnesiumchromat.

Zur Fällung wurde Magnesiumchlorid verwendet. Die Mischung beider Lösungen blieb lange Zeit klar, als aber durch eine Pipette eine Probe davon entnommen wurde, um sie auf ihr Verhalten beim Verdampfen zu untersuchen, begann plötzlich die Ausscheidung prächtig gelber, kleiner, aber gut ausgebildeter Kryställchen. Die ursprüngliche Mischung war also jedenfalls eine in bezug auf diese Krystalle übersättigte Lösung. Die Analyse der Krystalle ergab:

	Prozente:		Molekularverhältnis:			
MgO	10.06		MgO :	NH_3 :	CrO_3 :	NH_4Cl
NH_3	8.48	Im Rohniederschlag	1	1.994	1.996	0.025
CrO_3	49.81	In der Mutterlauge	0.002	0.056	0.056	0.025
NH_4Cl	0.34	Im Reinniederschlag	0.998	1.938	1.940	0

Es entsteht somit auch bei dieser Art der Fällung nicht, wie erwartet, ein der Kaliumverbindung $MgCrO_4.K_2CrO_4.2H_2O$ analoges, sondern das schon von BRIGGS[1] beschriebene Doppelsalz: $MgCrO_4.(NH_4)_2CrO_4.6H_2O$.

In Wasser ist dieses ohne Zersetzung löslich. Beim Glühen hinterläfst es graues Magnesiumchromit.

5. Ammoniumzinkchromat.

Die Fällung wurde mit Zinkchlorid vorgenommen. Es entstand ein schön orangegelber Niederschlag. Bei mikroskopischer Untersuchung zeigte sich, dafs dieser aus durchsichtigen, dunkelgelben, fast kugeligen Körnern bestand. Mit der Mutterlauge in Berührung gelassen, blieb er unverändert. Seine Analyse ergab:

	Prozente:		Molekularverhältnis:			
ZnO	28.38		ZnO :	NH_3 :	CrO_3 :	NH_4Cl
NH_3	10.81	Im Rohniederschlag	1	1.821	1.516	0.012
CrO_3	52.90	In der Mutterlauge	0	0.022	0.022	0.012
NH_4Cl	0.22	Im Reinniederschlag	1	1.799	1.494	0

Die Zusammensetzung dieses Niederschlages läfst sich gut durch die empirische Formel: $4ZnO.7NH_3.6CrO_3.5H_2O$ wiedergeben.

[1] *Chem. Centrbl.* **1904 I**, 1593.

Nimmt man an, dafs er das gesamte NH_3 als $(NH_4)_2CrO_4$ enthält, so mufs man ihn als eine Verbindung von diesem mit basischem Zinkchromat betrachten, nimmt man aber an, dafs er das Zink als normales Chromat enthält, so ist er als eine Ammoniak-Wasserverbindung anzusprechen. Die Erfahrung, dafs eine kalt gesättigte Ammoniumchromatlösung normalen Metallchromaten Chromsäure nicht entzieht, wohl aber Ammoniak an selbe abgeben kann, macht die zweite Annahme zur wahrscheinlicheren. Demnach wäre für diese Verbindung die Formel:

$$4ZnCrO_4 . 2(NH_4)_2CrO_4 . 3NH_3 . 3H_2O$$

anzunehmen.

Ein Niederschlag von ganz ähnlichem Aussehen und auch ähnlichen Eigenschaften wurde schon früher[1] durch Fällung halbmolarer Lösungen von Ammoniumchromat und Zinkchlorid im Volumverhältnis 2 : 1 gewonnen und damals für ein basisches Salz von der Formel: $Zn(OH)(CrO_4 . NH_4)$ gehalten, jedoch erscheint jetzt die Annahme, dafs er eine Ammoniak-Wasserverbindung von der Formel: $ZnCrO_4 . NH_3 . H_2O$ ist, mehr Berechtigung zu haben.

Aus obiger Verbindung leitet sich diese durch Austausch von $2(NH_4)_2CrO_4$ gegen $NH_3 . H_2O$ ab.

Als bei der Fällung die ammoniakfreie Ammoniumchromatlösung durch die eingangs erwähnte ammoniakhaltige ersetzt wurde, entstand ein ganz anderer, nicht orange-, sondern reingelber Niederschlag, der aus prismatischen Kryställchen bestand. Dessen Analyse ergab:

	Prozente:		Molekularverhältnis:		
			ZnO	NH_3	CrO_3
ZnO	21.63				
NH_3	18.12				
CrO_3	54.48	Im Rohniederschlag	1	4.000	2.049

Der Niederschlag ist somit identisch mit der von Briggs[2] zuerst dargestellten Verbindung: $ZnCrO_4 . (NH_4)_2CrO_4 . 2NH_3$.

Durch Wasser werden alle diese Verbindungen unter Abscheidung unlöslichem basischen Zinkchromats zersetzt.

Beim Erhitzen zerstäuben sie. Als Glührückstand verbleibt ein graues Pulver von Zinkchromit.

---

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien (1904), Bd. 113, Abt. II b, S. 163.

[2] *Chem. Centrbl.* **1903** I, 1118.

6. Ammoniumcadmiumchromat.

Bei der Fällung kam Cadmiumchlorid zur Anwendung. Bald nach der Mischung begann aus der klaren Lösung ein tiefgelber, voluminöser Niederschlag sich auszuscheiden. Die mikroskopische Prüfung zeigte, daſs er aus Büscheln streifiger Prismen bestand. Blieb der Niederschlag aber mit der Mutterlauge in Berührung, so zerfielen diese allmählich in kleine, undeutlich geformte Krystallkörner. Die Analyse eines Niederschlages, der eine Viertelstunde nach dem Vermischen der Lösungen von der Mutterlauge getrennt worden war, ergab:

	Prozente:		Molekularverhältnis:			
			CdO :	NH_3 :	CrO_3 :	NH_4Cl
CdO	30.29					
NH_3	10.74	Im Rohniederschlag	1	2.666	2.052	0.063
CrO_3	48.47	In der Mutterlauge	0	0.087	0.087	0.063
NH_4Cl	0.80	Im Reinniederschlag	1	2.579	1.965	0

Die Analyse eines zweiten Niederschlages, der erst drei Wochen nach der Fällung von der Mutterlauge getrennt wurde, ergab hingegen:

	Prozente:		Molekularverhältnis:			
			CdO :	NH_3 :	CrO_3 :	NH_4Cl
CdO	46.45					
NH_3	7.02	Im Rohniederschlag	1	1.137	1.136	0.023
CrO_3	41.15	In der Mutterlauge	0	0.038	0.038	0.023
NH_4Cl	0.44	Im Reinniederschlag	1	1.099	1.098	0

Nimmt man abermals an, daſs die Niederschläge normales Cadmiumchromat enthalten, so muſs man sie wieder als Ammoniak-Wasserverbindungen betrachten:

$$2CdCrO_4.2(NH_4)_2CrO_4.NH_3.3H_2O \text{ und}$$
$$CdCrO_4.NH_3.H_2O.$$

Der Übergang der ersten Verbindung in die zweite erfolgt durch Austritt von Ammoniumchromat und Wasser unter gleichzeitiger Aufnahme von Ammoniak.

Ersetzt man bei der Fällung wieder die ammoniakfreie Lösung durch die schon erwähnte ammoniakhaltige, so erhält man sofort einen hellgelben, aus prismatischen Kryställchen bestehenden Niederschlag des durch Briggs[1] bekannt gewordenen Salzes: $CdCrO_4.(NH_4)_2CrO_4.2NH_3$, wie nachstehende Analyse des Rohniederschlages zeigt:

---

[1] *Chem. Centrbl.* **1903** I, 1118.

	Gefunden:	Berechnet:
CdO	—	30.95
NH_3	16.33	16.43
CrO_3	48.91	48.27
H_2O	—	4.35

Auch diese Salze hinterlassen nach wiederholter Behandlung mit Wasser schliefslich einen unlöslichen Rückstand von basischem Cadmiumchromat.

Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter lebhafter Gasentwickelung, grünlichgraues Cadmiumchromit als Glührückstand hinterlassend.

7. Mercuridiammoniumchromat.

Die doppeltmolare Lösung von Mercurinitrat, die zur Fällung diente, wurde durch Auflösung von 8.64 g Quecksilberoxyd in 6 ccm Salpetersäure von der Dichte 1.4 und Verdünnen der Lösung auf 20 ccm bereitet.

Es fiel ein krystallinischer, in seiner Hauptmasse rein gelber Niederschlag, der jedoch auch eine kleine Menge dunkler, orange gefärbter Teilchen einschlofs, die erst nach einigen Tagen, nach wiederholtem Durchschütteln des Niederschlages mit der Mutterlauge, verschwanden. Erst, als bei mikroskopischer Untersuchung der Niederschlag einheitlich erschien, wurde er von der Mutterlauge getrennt und analysiert. Die Analyse ergab:

	Prozente:		Molekularverhältnis:			
			HgO	: NH_3	: CrO_3	: NH_4NO_3
HgO	56.78	Im Rohniederschlag	1	1.853	1.156	0.037
NH_3	8.30	In der Mutterlauge	0	0.071	0.071	0.037
CrO_3	30.43	Im Reinniederschlag	1	1.782	1.085	0
NH_4NO_3	0.77					

Eine Formel, welche diese Zusammensetzung genügend genau wiedergibt, läfst sich nicht aufstellen. Dafs daran nicht etwa ein Analysenfehler die Schuld trägt, wurde durch eine mit aller Sorgfalt angestellte Wiederholung des Versuches und der Analyse festgestellt. Es bleibt demnach nur übrig, anzunehmen, dafs der Niederschlag trotz seiner anscheinenden Gleichförmigkeit nicht einheitlich ist. Höchstwahrscheinlich besteht er der Hauptsache nach aus Mercuridiammoniumchromat: $Hg(NH_3)_2CrO_4 + H_2O$. (Ein analog zusammengesetztes Mercuridiammoniumsulfat: $Hg(NH_3)_2SO_4 + H_2O$ [1] ist bereits bekannt.)

[1] Graham-Otto, Lehrbuch, 5. Aufl., III, S. 1141.

Beim Erhitzen zersetzt er sich unter Feuererscheinung. Als Glührückstand verbleibt reines Chromoxyd.

Wird der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgezogen, so lange noch Ammoniumchromat in Lösung geht, so bleibt schliefslich ein schwefelgelber Rückstand, der immer noch gebundenes Ammoniak enthält. Ein so dargestelltes Präparat gab bei der Analyse:

	Prozente:
HgO	86.15
CrO_3	10.93
NH_3	1.15

welche Zahlen der empirischen Formel: $12HgO.3CrO_3.2NH_3.3H_2O$ ziemlich gut entsprechen.

Zur Aufklärung der Konstitution dieser und der vorgenannten Verbindung sind noch weitere Untersuchungen erforderlich.

8. Ammoniumkupferchromat.

Zur Fällung wurde Kupferchlorid verwendet. Bei Anwendung der ammoniakalischen Lösung von Ammoniumchromat wurde das von Briggs[1] entdeckte Salz: $CuCrO_4.(NH_4)_2CrO_4.2NH_3$ als grünlich gelbbrauner, aus mikroskopisch kleinen, aber gut ausgebildeten Prismen bestehender Niederschlag erhalten, wie nachstehende Analyse des Rohniederschlages zeigt:

	Gefunden:	Berechnet:
CuO	21.69	21.75
NH_3	18.52	18.62
CrO_3	54.72	54.70
H_2O	—	4.93

Bei Anwendung der ammoniakfreien Lösung entstand ein mehr gelbbrauner Niederschlag. Mikroskopische Betrachtung liefs erkennen, dafs dieser neben einer überwiegenden Menge kleiner Prismen auch geringe Mengen formloser Teile enthielt. Die Analyse ergab:

	Prozente:		Molekularverhältnis:				
CuO	22.21		CuO :	NH_3 :	CrO_3 :	H_2O :	NH_4Cl
NH_3	17.22	Im Rohniederschlag	1	3.614	1.942	0.891	0.123
CrO_3	54.24	In der Mutterlauge	0	0.188	0.188	0	0.123
NH_4Cl	1.85	Im Reinniederschlag	1	3.426	1.754	0.891	0
H_2O (a. d. Diff.)	4.48	oder	1.168	4.000	2.048	1.041	0

[1] *Chem. Centrbl.* 1903 I, 1118.

Es ist ersichtlich, daſs dieser Niederschlag aus einem Gemenge obiger Verbindung mit wenig basischem Kupferchromat besteht.

In Berührung mit Wasser unterliegt auch dieses Salz der Hydrolyse.

Beim Erhitzen findet unter Feuererscheinung plötzliche Zersetzung statt. Als Glührückstand verbleibt grauschwarzes Kupferchromit.

9. Ammoniumnickelchromat.

Zur Fällung wurde Nickelchlorür verwendet. Um einheitliche Niederschläge zu erzielen, muſste hier von dem sonst bei allen Fällungen eingehaltenen Volumverhältnis 5 : 1 der doppeltmolaren Lösungen abgegangen werden.

Durch Vermischen von 50 ccm der Ammoniumchromatlösung mit 20 ccm der Nickelchlorürlösung entstand zunächst eine klare Flüssigkeit, aus welcher in kurzer Zeit grüne Krystalle in groſser Menge ausfielen. Die danach über den Krystallen stehende braungrüne, anfangs klare Lösung begann sich bald zu trüben und einen dunkelrotbraunen Niederschlag abzuscheiden.

Bei einem zweiten ebenso durchgeführten Versuch wurden die grünen Krystalle sofort nach ihrer Abscheidung abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser abgewaschen und rasch zwischen Filtrierpapier abgepreſst. Die sogleich darauf vorgenommene Analyse ergab, daſs sie aus der durch Briggs[1] bekannt gewordenen Verbindung: $NiCrO_4 . (NH_4)_2CrO_4 . 6H_2O$ bestanden:

	Gefunden:	Berechnet:
NiO	17.20	17.17
NH_3	7.88	7.83
CrO_3	45.90	46.01
H_2O	—	28.99

Um bei der Fällung die Bildung dieser Verbindung zu verhüten, muſste ein sehr groſser Überschuſs von Ammoniumchromat verwendet werden. Es wurden deshalb bei einem dritten Versuche in 50 ccm der Ammoniumchromatlösung nur 5 ccm der Nickellösung einflieſsen gelassen. Aus der anfangs klaren Mischung schied sich bald ein rotbrauner, aus mikroskopisch kleinen Prismen bestehender Niederschlag aus, der nach einigen Tagen von der Mutterlauge getrennt und untersucht wurde. Die Analyse ergab:

[1] *Chem. Centrbl.* 1904 I, 1593.

Prozente:			Molekularverhältnis:			
			NiO :	NH_3 :	CrO_3 :	NH_4Cl
NiO	19.64	Im Rohniederschlag	1	3.659	2.124	0.038
NH_3	16.40	In der Mutterlauge	0	0.124	0.124	0.038
CrO_3	55.93	Im Reinniederschlag	1	3.585	2.000	0
NH_4Cl	0.53					

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel:

$$2NiCrO_4.2(NH_4)_2CrO_4.3NH_3.H_2O.$$

Mit verdünnterer Nickelchlorürlösung wurde schon früher einmal [1] ein ammoniakärmerer, wasserreicherer Niederschlag:

$$NiCrO_4.(NH_4)_2CrO_4.NH_3.H_2O$$

von ganz gleichem Aussehen erhalten.

Auch die von Briggs [2] aufgefundene Verbindung:

$$NiCrO_4.(NH_4)_2CrO_4.2NH_3$$

wurde als dunkelrotbrauner krystallinischer Niederschlag erhalten, als bei der Fällung statt der ammoniakfreien die ammoniakhaltige Ammoniumchromatlösung benutzt wurde, wie aus nachstehender Analyse des Rohniederschlages zu ersehen ist:

	Gefunden:	Berechnet:
NiO	20.45	20.69
NH_3	18.35	18.87
CrO_3	55.11	55.44
H_2O	—	4.99

Bei der Einwickung genügend großer Mengen Wasser werden diese Verbindungen wieder unter Abscheidung unlöslichen basischen Nickelchromates zersetzt.

Beim Erhitzen zerstäuben sie, als Glührückstand verbleibt grünlichgraues Nickelchromit.

10. Ammoniumkobaltchromat.

Zur Fällung wurde Kobaltchlorür verwendet. Es entstand ein sehr dunkel rotbrauner Niederschlag. Die mikroskopische Untersuchung liefs erkennen, dafs er aus eckigen undurchsichtigen Körnchen bestand. Auch nach längerer Berührung mit der Mutterlauge trat eine sichtbare Änderung des Niederschlages nicht ein. Von

[1] *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 354.

[2] *Chem. Centrbl.* **1903** I, 380.

der Mutterlauge getrennt und lufttrocken geworden, hatte er eine dunkel bräunlichkirschrote Färbung. Die Analyse ergab:

Prozente:			Molekulargewicht:			
			CoO :	NH_3 :	CrO_3 :	NH_4Cl
CoO	28.69	Im Rohniederschlag	1	1.404	1.376	0.015
NH_3	9.15	In der Mutterlauge	0	0.028	0.028	0.015
CrO_3	52.67	Im Reinniederschlag	1	1.376	1.348	0
NH_4Cl	0.31					

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel:

$$3\,CoCrO_4.(NH_4)_2CrO_4.2\,NH_3.3\,H_2O.$$

Durch Wasser wird auch diese Verbindung zersetzt, ebenso durch Erhitzen. Der Glührückstand ist grünschwarzes Kobaltchromit.

11. Ammoniumsilberchromat.

Zur Fällung diente Silbernitrat. Es entstand zunächst ein rotbrauner Niederschlag, der aber, mit der Mutterlauge in Berührung bleibend, sehr bald lebhaft orangerot sich färbte. Unter dem Mikroskop betrachtet, erschien er dann aus granatbraunen eckigen Körnchen zusammengesetzt. Nach drei Wochen wurde er von der Mutterlauge getrennt. Der lufttrocken gewordene Niederschlag hatte eine lebhaft rote Färbung. Die Analyse ergab:

Prozente:			Molekularverhältnis:			
			Ag_2O :	NH_3 :	CrO_3 :	NH_4NO_3
Ag_2O	60.27	Im Rohniederschlag	1	0.682	1.343	0.015
NH_3	3.02	In der Mutterlauge	0	0.030	0.030	0.015
CrO_3	34.95	Im Reinniederschlag	1	0.652	1.313	0
NH_4NO_3	0.31					

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel:

$$3\,Ag_2CrO_4.(NH_4)_2CrO_4.$$

Bei einem zweiten in gleicher Art durchgeführten Versuch wurde die schon mehrfach erwähnte ammoniakhaltige Ammoniumchromatlösung verwendet. Es fiel derselbe Niederschlag, aber in viel kleinerer Menge aus. Dessen Analyse ergab:

Prozente:			Molekularverhältnis:			
			Ag_2O :	NH_3 :	CrO_3 :	NH_4NO_3
Ag_2O	60.35	Im Rohniederschlag	1	0.685	1.346	0.014
NH_3	3.04	In der Mutterlauge	0.003	0.021	0.021	0.014
CrO_3	35.08	Im Reinniederschlag	0.997	0.664	1.325	0
NH_4NO_3	0.29					

In der Mutterlauge war noch ein großer Teil dieser Verbindung gelöst und krystallisierte beim Verdunsten über Ätzkali im Exsiccator in kleinen granatroten, anscheinend hexagonalen Krystallen aus.

Durch Einwirkung von Wasser wird dieses Doppelsalz ebenfalls zersetzt, Ammoniumchromat und Spuren von Silberchromat gehen in Lösung, während reines Silberchromat als dunkel rotbrauner Niederschlag zurückbleibt. Die Analyse eines solchen Rückstandes ergab:

	Gefunden:	Berechnet:
Ag_2O	69.62	69.85
CrO_3	30.15	30.15

Bei mäßig starkem Erhitzen zerfällt Ammoniumsilberchromat unter Gasentwickelung und Zurücklassung eines Gemenges von Silberchromat und Chromoxyd.

Ammoniumsilberchromat ist ohne Zweifel eine wahre chemische Verbindung, da es in verschiedenen Darstellungen von konstanter Zusammensetzung und in zwar kleinen, aber gut ausgebildeten Krystallen erhalten worden ist. Wegen seiner großen Ähnlichkeit mit einem schon früher[1] beschriebenen Kaliumsilberchromat wird es jetzt fraglich, ob nicht auch dieses als eine Verbindung von der Formel: $3Ag_2CrO_4.K_2CrO_4$ zu betrachten und der damals gefundene Mehrgehalt an Kaliumchromat (etwa 0.06 Mol. K_2CrO_4 auf 1 Mol. Ag_2CrO_4) durch Adsorption zu erklären ist.

12. Ammoniumbleichromat.

Zur Fällung wurde eine kaltgesättigte Lösung von Bleiacetat verwendet. Es fiel zunächst ein schön gelber voluminöser, wie die mikroskopische Prüfung zeigte, amorpher Niederschlag, der in mehrwöchentlicher Berührung mit der Mutterlauge körnig wurde. Die Analyse des lufttrockenen Niederschlages ergab:

Prozente:			Molekularverhältnis:			
			PbO :	NH_3 :	CrO_3 :	$NH_4C_2H_3O_2$
PbO	46.64					
NH_3	7.00	Im Rohniederschlag	1	1.959	2.020	0.006
CrO_3	42.32	In der Mutterlauge	0	0.009	0.009	0.006
$NH_4C_2H_3O_2$	0.10	Im Reinniederschlag	1	1.950	2.011	0

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel:

$$PbCrO_4.(NH_4)_2CrO_4.$$

[1] *Z. anorg. Chem.* 54 (1907), 190.

Durch Einwirkung von Wasser wird auch diese Verbindung zersetzt. Beim Erhitzen tritt Verstäubung ein; der Glührückstand ist ein Gemenge von Bleichromat und Chromoxyd.

Vergleicht man das Verhalten gesättigter Lösungen von Kaliumchromat und Ammoniumchromat gegen die konzentrierten Lösungen der in den Bereich dieser Untersuchung gezogenen, fast durchwegs zweiwertigen Metalle, so zeigt sich, dafs von jenen Metallen, welche Ammoniakverbindungen nicht zu bilden imstande sind, nur drei (Sr, Ba, Pb) in beiden Fällen wasserfreie Doppelsalze analoger Zusammensetzung, die anderen (Ca, Mg) aber Kaliumsalze mit 2 Mol. und Ammoniumsalze mit 6 Mol. Wasser bilden. Jene Metalle aber, welche die Neigung haben Ammoniakverbindungen zu bilden, verhalten sich gegen beide Reagenzien ganz verschieden, Kaliumchromat gibt Doppelsalze der allgemeinen Formel: $K_2CrO_4.MCrO_4.2H_2O$ (Mn, Ni, Co, Zn, Cd), Ammoniumchromat hingegen Ammoniak- oder Ammoniak-Wasserverbindungen der normalen Chromate (Zn, Cd, Hg, Cu, Ni, Co), nur das einwertige Silber macht eine Ausnahme. Diese Verschiedenheit hat ohne Zweifel ihre Ursache in der Dissoziation des Ammoniumchromats:

$$2(NH_4)_2CrO_4 \rightleftarrows 2NH_3 + H_2O + (NH_4)_2Cr_2O_7.$$

Was die Konstitution dieser Doppelsalze betrifft, so ist Briggs[1] der Ansicht, dafs den in Wasser unzersetzt löslichen Doppelsalzen mit 6 Mol. Wasser eine andere Konstitution zuzuschreiben ist als den durch Wasser unter Abscheidung unlöslicher basischer Salze zersetzlichen mit 2 Mol. Wasser. Für die von ihm aufgefundenen ammoniakalischen Doppelchromate von der allgemeinen Formel $R_2M(CrO_4)_2.2NH_3$ nimmt er im Sinne von Werners Theorie die Konstitution:

$$\left[R_2CrO_4 \cdots M{<}{NH_3 \atop NH_3}\right]CrO_4$$

an und ist geneigt auch den Doppelsalzen: $R_2M(CrO_4)_2.2H_2O$ eine analoge Konstitution zuzuschreiben, welcher Meinung Verfasser, namentlich in Hinblick auf die einander sehr ähnlichen Nickelverbindungen:

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 56 (1907), 249.

$(NH_4)_2Ni(CrO_4)_2 . 2 NH_3$
$(NH_4)_2Ni(CrO_4)_2 . 1^1/_2 NH_3 . ^1/_2 H_2O$
$(NH_4)_2Ni(CrO_4)_2 . NH_3 . H_2O$
$KNi(CrO_4)_2 . 2 H_2O$

sich anschliefst.

Der oben beschriebenen Cadmiumverbindung: $CdCrO_4.(NH_4)_2CrO_4.^1/_2 H_2O . 1^1/_2 NH_3$ kann man dieselbe Konstitution zuschreiben, während für die Verbindungen: $ZnCrO_4.NH_3.H_2O$ und $CdCrO_4.NH_3.H_2O$ die Konstitution:

$$\left[M<\begin{matrix} NH_3 \\ H_2O \end{matrix} \right] CrO_4$$

anzunehmen ist.

Nach der grofsen Ähnlichkeit der Chromate und Sulfate der Alkalimetalle wäre, wie BRIGGS hervorhebt, zu erwarten, dafs die Chromate von Kupfer, Zink und Cadmium leichtlösliche krystallwasserhaltige, den entsprechenden Sulfaten isomorphe Verbindungen sind, während sie tatsächlich, wie SCHULZE [1] gezeigt hat, wasserfrei und nicht ohne Zersetzung löslich sind. BRIGGS ist geneigt, diese Abweichung der tatsächlichen von den vermuteten Eigenschaften durch eine Polymerisation der Chromate zu erklären, welche nach ihm auch die für normale Chromate ungewöhnliche Färbung von Silber- und Mercurochromat bedingen soll. Die Existenz der bei vorliegender Untersuchung aufgefundenen Doppelverbindung:

$$3 Ag_2CrO_4.(NH_4)_2CrO_4$$

macht das Vorhandensein einer polymeren Form des Silberchromats: $(Ag_2CrO_4)_3$ sehr wahrscheinlich und dürfte geeignet sein, diese Ansicht zu stützen. Auch die Komplexe $[2 ZnCrO_4.(NH_4)_2CrO_4]$ und $[3 CoCrO_4.(NH_4)_2CrO_4]$ in den oben beschriebenen Ammoniak-Wasserverbindungen scheinen auf eine Polymerisation der betreffenden Chromate hinzudeuten.

[1] *Z. anorg. Chem.* **10** (1895), 148.

Wien, Chem. Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1908.

Die Trennung des Magnesiums von den Alkalien durch alkoholisches Ammoniumcarbonat.

Von

F. A. GOOCH und ERNEST A. EDDY.[1]

Vor fast 50 Jahren gab SCHAFFGOTSCH[2] die Ammoniumcarbonatmethode zur Trennung des Magnesiums von den Alkalien an. Nach diesem Verfahren wird die sehr konzentrierte Lösung der Sulfate, Nitrate oder Chloride von Magnesium, Natrium und Kalium mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumcarbonat behandelt. Der voluminöse Niederschlag wird von einem Überschufs des Fällungsmittels angegriffen und löst sich bisweilen selbst auf, bald aber bildet sich krystallinisches Ammonium-Magnesiumcarbonat.

Nach 24stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, mit einer konzentrierten ammoniakalischen Lösung von Ammoniumcarbonat gewaschen, getrocknet und stark geglüht. In Abwesenheit von Kaliumsalzen kann man den Rückstand sofort als Magnesiumoxyd glühen und aus dem Filtrat die Natriumsalze durch Verdampfung bestimmen. Wenn jedoch neben dem Natriumsalz ursprünglich auch noch Kalium vorhanden ist, so mufs das geglühte Magnesiumoxyd ausgewaschen und vor der Wägung nochmals geglüht werden, während die Waschwässer zu dem Filtrat hinzuzufügen sind, das den gröfseren Teil der Alkalien enthält.

Als SCHAFFGOTSCH dieses Verfahren veröffentlichte,[3] war es gebräuchlich, bei der Analyse gröfsere Materialmengen zu verwenden als jetzt, und die an die Ergebnisse gestellten Anforderungen waren

---

[1] Aus dem Amer. Journ. Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

[2] *Ann. Phys.* **104** (1858), 482.

[3] Eine ähnliche Methode wurde von H. WEBER, *Jahresber. d. Chem.* **1858**, 606, angegeben.

nicht so weitgehend. Bei acht vollständigen Bestimmungen, auf die SCHAFFGOTSCH sein Verfahren basierte, beliefen sich die Gewichte der Salze auf 1.75—3.69 g und die Menge des verwendeten Magnesiumoxyds betrug ungefähr 0.6 g, während das Gewicht des gefundenen Magnesiums um 0.007—0.0082 g abwich mit einem mittleren Fehler von 0.6 %.

Obwohl diese Resultate den modernen Erfordernissen eines guten analytischen Verfahrens nicht entsprechen, ist die Methode neuerdings doch von WÜLFING[1] für Gesteinsanalysen empfohlen und angewendet und von HILLEBRAND[2] erwähnt worden. Es schien uns deswegen wünschenswert, die Methode nochmals einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen und zu diesem Zwecke wurde die folgende Arbeit unternommen.

Experimentelles.

SCHAFFGOTSCHs Reagens wurde hergestellt durch Auflösen von 230 g Ammoniumcarbonat in 180 ccm Ammoniumhydroxyd, Verdünnen der Lösung zu einem Liter und Filtrieren.

Eine Lösung von Magnesiumchlorid wurde nach dem folgenden Verfahren bereitet. 20 g reines Magnesiumoxyd wurde mit etwas weniger Salpetersäure behandelt als zur vollständigen Auflösung erforderlich war. Die so erhaltene Lösung verdünnte man etwas, erhitzte zum Sieden und filtrierte sie zur Entfernung von Spuren der Elemente der Eisengruppe. Aus diesem Filtrat wurde der gröfsere Teil des Magnesiums durch konzentriertes Ammoniumcarbonat gefällt, der Niederschlag auf ein Filter gebracht, gewaschen und beinahe in Salpetersäure gelöst. Die Flüssigkeit, die etwas nicht aufgelöstes Magnesiumcarbonat enthielt, kochte man zuerst und filtrierte sie sodann zur Entfernung von Spuren der Elemente der Calciumgruppe, worauf man sie wieder mit Ammoniumcarbonat behandelte, um das Magnesiumcarbonat auszufällen. Das unlösliche Magnesiumcarbonat wurde gewaschen, in einer möglichst geringen Menge von Salzsäure gelöst, und der Gehalt der passend verdünnten Lösung in der Weise bestimmt, dafs man abgemessene Mengen in einem grofsen Platintiegel mit Schwefelsäure abdampfte, den Überschufs der Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen auf einem Radiator vertrieb und den Rückstand von Magnesiumsulfat

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32** (1899), 2214.
[2] *U. S. Geol. Sur. Bulletin* **30**, 149.

zur Gewichtskonstanz brachte. Mit dem Reagens von SCHAFFGOTSCH und der Lösung vom bekannten Gehalt an reinem Magnesium wurden nun die folgenden Versuche durchgeführt.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse von Versuchen zusammengestellt, die ausgeführt wurden, um die Löslichkeit des Ammonium-Magnesiumcarbonats in einem Überschufs des Reagenzes bei ganzer und bei halber Konzentration zu bestimmen. Bestimmte Mengen der Magnesiumchloridlösung wurden in einem Becher von 250 ccm Inhalt fast zur Trockne verdampft und die angegebene Menge des Fällungsmittels hinzugefügt. Das Gemisch rührte man heftig um, bis der flockige Niederschlag verschwunden war, und die Bildung des krystallisierten Doppelcarbonats begonnen hatte, sodann liefs man es wenigstens 24 Stunden stehen. Der Niederschlag wurde auf Asbest im Filtertiegel abfiltriert, wobei man das Filtrat zur vollständigen Überführung ohne Anwendung anderer Flüssigkeit benutzte, sodann wurde er getrocknet, geglüht und als Magnesiumoxyd gewogen. Das Filtrat behandelte man mit Phosphorsalz und filtrierte, nachdem die Flüssigkeit über Nacht gestanden hatte, über Asbest in einem gewogenen Filtriertiegel ab, wusch den Niederschlag mit schwach ammoniakalischem Wasser, trocknete, glühte und brachte ihn zur Wägung. Die Gewichtszunahme des Tiegels wurde als Magnesiumpyrophosphat betrachtet und auf Magnesiumoxyd umgerechnet. Bei den Versuchen unter A wurde SCHAFF-

Tabelle 1.

MgO, angew. als $MgCl_2$ g	Gef. MgO g	Fehler in MgO g	MgO, gef. als $Mg_2P_2O_7$ im Filtrat g	Volumen d. Fällungsmittels ccm	Vol. des beim Waschen benutzt. Reagenz. ccm
			A		
0.0029	0.0000	−0.0029	0.0024	100	—
0.0289	0.0286	−0.0003	0.0007	10	—
0.1444	0.1430	−0.0014	0.0006	50	—
0.1444	0.1427	−0.0017	0.0009	50	50
			B		
0.0034	0.0000	−0.0034	0.0033	100	—
0.0342	0.0342	−0.0000	0.0002	10	—
0.1708	0.1694	−0.0014	0.0012	50	—
0.1708	0.1696	−0.0012	0.0012	50	—
0.1708	0.1698	−0.0010	0.0020	50	[illegible]
0.1708	0.1683	−0.0025	0.0024	100	[illegible]
0.1708	0.1670	−0.0038	0.0043	200	[illegible]

GOTSCHS Reagens in seiner ursprünglichen Konzentration angewendet; bei den Versuchen unter B benutzte man ein Reagens von der halben Konzentration.

Diese Versuche zeigen klar, dafs das Ammonium-Magnesiumcarbonat in der SCHAFFGOTSCHschen Lösung merklich löslich ist, wenn diese in der ursprünglichen Konzentration zur Verwendung kommt, und dafs die Löslichkeit in der verdünnteren Lösung noch gröfser ist. Hieraus ergibt sich dann, dafs eine genaue Trennung des Magnesiums von den Alkalien bei einem angemessenen Lösungsvolumen ohne Abänderung des Verfahrens nicht möglich ist. Es wurde deswegen der Einflufs von Alkoholzusätzen untersucht, und nach einer Reihe von Vorversuchen wurden Analysen ausgeführt, bei denen als Fällungsmittel eine Lösung zur Verwendung kam, die hergestellt war durch Sättigen eines Gemisches von 180 ccm Ammoniumhydroxyd, 800 ccm Wasser und 900 ccm absolutem Alkohol mit Ammoniumcarbonat und Abfiltrieren des ungelösten Ammoniumcarbonats nach einigen Stunden. Bei den Versuchen der Tabelle 2 (A) wurden abgemessene Mengen der Magnesiumchloridlösung fast zur Trockne verdampft und der Rückstand mit einer bestimmten Menge der alkoholischen Ammoniumcarbonatlösung versetzt. Nach dem Umrühren und Stehen über Nacht wurden die Niederschläge über Asbest im Platinfiltertiegel filtriert, mit dem Fällungsmittel ausgewaschen, getrocknet, stark geglüht und gewogen. Die Filtrate prüfte man wie vorher auf gelöstes Magnesium nach der Phosphatmethode. Bei den Versuchen von Tabelle 2 (B) wurde ein gleiches Volumen Alkohol zu der angewandten Magnesiumchloridlösung

Tabelle 2.

MgO, angew. als $MgCl_2$ g	Gef. MgO g	Fehler in MgO g	MgO, gef. als $Mg_2P_2O_7$ g	Ursprüngliches Vol. ccm	Vol. des zugesetzten Alkohols ccm	Vol. d. Fällungsmittels ccm	Vol. d. beim Waschen benutzten Lösg. ccm
				A			
0.1444	0.1446	+0.0002	0 0001	—	—	50	—
0.1444	0.1449	+0.0005	0.0000	—	—	100	—
0.1444	0.1445	+0.0001	0.0000	—	—	100	50
0.1444	0.1445	+0.0001	0.0000	—	—	100	50
				B			
0.1444	0.1443	−0.0001	0.0000	50	50	50	—
0.1444	0.1440	−0.0004	0.0002	50	50	50	—

hinzugefügt und zu diesem Gemische kam als Fällungsmittel ein Volumen der gesättigten alkoholischen Lösung von Ammoniumcarbonat, das ebenso grofs war, wie das Volumen der angewandten Lösung. Der Niederschlag wurde filtriert, gewaschen, getrocknet und geglüht wie bei den früheren Versuchen. Das Filtrat wurde wie vorher auf Magnesium geprüft.

Aus den Resultaten unter A dieser Tabelle ergibt sich, dafs die Fällung des Magnesiums durch 100 ccm gesättigter ammoniakalischer Ammoniumcarbonatlösung mit 50% Alkohol vollständig ist. Aus den Resultaten unter B scheint hervorzugehen, dafs die Fällung in 150 ccm einer $^1/_3$ gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat, die 50% Alkohol enthält, ziemlich vollständig ist.

In Tabelle 3 sind die Einzelheiten einiger Versuche enthalten, bei denen die Trennung des Magnesiums von den Alkalien versucht wurde nach demselben Verfahren, wie bei den Versuchen in Tabelle 2 angewandt wurde. Bei den Versuchen unter A erfolgte die Fällung der Magnesiumchlorid-Alkalichloridlösung nach sehr starker Konzen-

Tabelle 3.

Angew. MgO g	Angew. NaCl g	Angew. KCl g	Angew. NH_4Cl g	Gef. MgO g	Fehler im MgO g	MgO, gef. als $Mg_2P_2O_7$ g	Vol. d. wässerigen Lösung ccm	Vol. d. zugesetzten Alkohols ccm	Vol. des Fällungsmittels ccm	Vol. d. beim Auswaschen benutzten Lösung ccm	Zeitdauer des Stehens in Min.
					A						
0.1444	—	0.1	—	0.1455	+0.0011	0.0000	1—2	—	100	50	über Nacht
0.1444	0.1	—	—	0.1446	+0.0002	0.0000	1—2	—	100	50	
					B						
0.1444	—	0.1	—	0.1445	+0.0001	0.0001	50	50	50	50	20
0.1444	—	0.1	—	0.1444	0.0000	0.0001	50	50	50	50	20
0.1444	0.1	—	—	0.1445	+0.0001	0.0002	50	50	50	50	20
0.1444	0.1	—	—	0.1449	+0.0005	0.0001	50	50	50	50	20
0.1444	0.2	—	—	0.1449	+0.0005	0.0002	50	50	50	50	20
0.1444	—	0.2	—	0.1461	+0.0017	0.0000	50	50	50	50	20
0.1444	—	—	3.0	0.1444	0.0000	0.0001	50	50	50	50	20
0.1444	—	—	3.0	0.1447	+0.0003	0.0002	50	50	50	50	20
					C						
0.1444	0.2	—	—	0.1446	+0.0002	0.0002	50	50	50	50	20
0.1444	—	0.2	—	0.1442	−0.0002	0.0002	50	50	50	50	20

tration mit der gesättigten ammoniakalischen Ammoniumcarbonatlösung von 50% Alkohol. Bei den Versuchen unter B wurde ein gleiches Volumen absoluter Alkohol der wässerigen Magnesiumchlorid-Alkalichloridlösung hinzugefügt und dieses Gemisch mit der gesättigten ammoniakalischen Ammoniumcarbonatlösung von 50% Alkohol versetzt. Bei den Versuchen unter C erfolgte die Fällung wie bei B. Dann wurde aber nach dem Abgiefsen der obenstehenden Flüssigkeit durch die Asbestschicht eines gewogenen Platinfiltertiegels der Niederschlag im Glase durch Erwärmen mit möglichst wenig Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser auf 50 ccm verdünnt und wie zuerst gefällt. Der zweite Niederschlag wurde auf derselben Asbestschicht gesammelt, durch die die klare Flüssigkeit abgegossen war, sodann geglüht und gewogen. Die Filtrate prüfte man wie bei den früheren Versuchen auf gelöste Magnesia. Bei Versuchen, wo die Filtration nach 20 Minuten stattfand, erwies es sich als ratsam, die Flüssigkeit wenigstens 5 Minuten nach Zusatz des Fällungsmittels heftig zu rühren, um die Krystallisation zu beschleunigen.

Offenbar sind die Ergebnisse aller Verfahren sehr gut, aber es ist zweckmäfsiger, Alkohol zu einer wässerigen Lösung zu setzen, als diese einzudampfen und den Rückstand zu behandeln. Zweimalige Fällung ist ratsam, wenn grofse Alkalimengen vorhanden sind. Für Substanzmengen, die den hier behandelten vergleichbar sind, ist das Verfahren schnell ausführbar und einfach. Die Lösung der Magnesium- und Alkalisalze wird auf ein Volumen von ca. 50 ccm gebracht, mit dem gleichen Volumen absolutem Alkohol versetzt und durch Zusatz von 50 ccm der ammoniakalischen, gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat, die 50% Alkohol enthält, gefällt. Das Gemisch bleibt 20 Minuten stehen, wobei man 5 Minuten lang rührt. Ist die ursprünglich vorhandene Menge des Alkalisalzes klein, so kann man sogleich den Niederschlag auf Asbest im Filtertiegel sammeln, mit dem Fällungsmittel auswaschen, trocknen, glühen und als Magnesiumoxyd wägen. Ist die ursprüngliche Menge des Alkalisalzes grofs, so kann man den Niederschlag von Spuren Alkali befreien, indem man die Flüssigkeit durch ein Asbestfilter abgiefst, den Niederschlag löst und wie zuerst ausfällt. Dieser zweite Niederschlag, der auf dem ersten Filter gesammelt wird, hinterläfst beim Glühen praktisch reines Magnesiumoxyd.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1908.

Über die Einwirkung von Jod auf einige Rhodanverbindungen.

Von

P. Pfeiffer und M. Tilgner.

Bei der grofsen Analogie, die zwischen Halogeniden und Rhodaniden herrscht, ist zu erwarten, dafs Jodadditionen an Rhodanide existieren werden, die den Perjodiden an die Seite zu stellen sind. Auf die Richtigkeit dieser Vermutung weist schon die Tatsache hin, dafs sich Jod fast ebenso leicht mit braunroter Farbe in einer wässerigen Lösung von Rhodankalium auflöst, wie in einer solchen von Jodkalium. Es ist uns aber bisher nicht gelungen, ein Jodadditionsprodukt des Rhodankaliums in gut krystallisierter, fester Form zu isolieren. Ebenso negativ verlief der Versuch, Jod an das Luteorhodanid $[Co\,en_3](SCN)_3$ anzulagern. Das Hauptprodukt der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Jod auf diesen Körper ist das Perjodid $[Co\,en_3]J_3, J_4$, welches in Form von diamantglänzenden, tiefschwarzen, kompakten Krystallen erhalten wurde; es ist identisch mit dem aus Luteojodid dargestellten Perjodid $[Co\,en_3]J_3, J_4$.

Dagegen führte die nähere Untersuchung der Reaktion zwischen Jod und Tetrapyridinkobaltorhodanid, $CoPy_4(SCN)_2$, zu dem gewünschten Resultat. Diese Reaktion ist schon vor einiger Zeit von J. Sand [1] studiert worden. Nach ihm bildet sich beim Erwärmen des Pyridinkobaltorhodanids mit einer alkoholischen Jodlösung und Auskochen des primär entstandenen Produktes mit Wasser ein braunes Salz, das stereo-isomer mit dem pfirsichblütfarbenen Ausgangsmaterial ist. Dieses Ergebnis können wir nicht bestätigen. Es ist uns nie gelungen, das braune Salz jodfrei zu erhalten; auch liefs es sich durch einfaches Umkrystallisieren aus Pyridin in die pfirsichblütfarbene Verbindung zurückverwandeln. Nähere Einzelheiten hierüber befinden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

In dem primären Einwirkungsprodukt von Jod auf das Pyridinkobaltorhodanid lassen sich leicht schöne, kompakte, schwarze

[1] *Ber.* **36** (1903), 1436.

Krystalle erkennen; dieselben haben sich bei der näheren Untersuchung als das Jodadditionsprodukt: $CoPy_4(SCN)_2J_4$ herausgestellt. In betreff der Konstitution dieses Körpers war es nun a priori denkbar, dafs hier ein Perjodid des Dirhodanatotetrapyridinkobaltijodids $[CoPy_4(SCN)_2]J$ vorlag, zumal ja SAND[1] gezeigt hat, dafs aus dem Tetramminkobaltorhodanid mit Jod in der Tat das Dirhodanatotetraminkobaltijodid $[Co(NH_3)_4(SCN)_2]J$ entsteht. Aber schon die Tatsache, dafs das Jodadditionsprodukt durch Einwirkung einer Mineralsäure sofort die wässerige Lösung eines einfachen Kobaltosalzes gibt,[2] und beim Erhitzen etwa 2 Moleküle Pyridin und den bei weitem gröfsten Teil seines Jodgehaltes verliert, spricht entschieden gegen diese Ansicht. Vor allem aber zeigt die Existenz der analogen Nickelverbindung $Ni^{II}Py_4(SCN)_2J_4$,[3] dafs ein Jodadditionsprodukt des Tetrapyridinkobaltorhodanids vorliegt; denn Nickel bildet bekanntlich keine Salze, die sich von dreiwertigen Metall ableiten.[4]

Das Nickelrhodanidperjodid besteht ganz wie die entsprechende Kobaltverbindung aus glänzenden, schwarzen, kompakten Krystallen; beim Erhitzen gibt auch dieses Salz etwa 2 Moleküle Pyridin und den gröfsten Teil des Jodgehaltes ab.

Aus den bisher erörterten experimentellen Befunden läfst sich noch ein Schlufs auf die Konstitution der beiden Tetrapyridinmetallrhodanide ziehen. Wie oben gezeigt worden ist, werden die jonogenen Rhodanreste des Luteokobaltrhodanids $[Co\,en_3](SCN)_3$ durch Erwärmen des Salzes mit einer alkoholischen Jodlösung zerstört, während hingegen die beiden Salze $CoPy_4(SCN)_2$ und $NiPy_4(SCN)_2$ unter den gleichen Reaktionsbedingungen stabil sind und einfach je 2 Jodmoleküle addieren. Dieser Unterschied deutet darauf hin, dafs die Rhodanreste in den letzteren beiden Verbindungen primär keinen Ionencharakter haben, also direkt an das Kobaltresp. Nickelatom gebunden sind. Es kommen demnach den pyridin-

---

[1] l. c.

[2] Schon bei gewöhnlicher Temperatur.

[3] Über eine neue Methode zur Gewinnung der Verbindung $NiPy_4(SCN)_2$ siehe den experimentellen Teil.

[4] Es hat also das koordinativ mit Pyridin verbundene Kobalt wenig Neigung in den dreiwertigen Zustand überzugehen; im Gegensatz dazu sind die Tetramminkobaltisalze sehr stabil. Das stimmt mit den Erfahrungen von WERNER und FEENSTRA, *Ber.* **39** (1906), 1541, über die Stabilitätsverhältnisse der Salze $[CoPy_4Cl_2]X$ überein; letztere gehen schon beim Kochen mit Salzsäure in Kobaltosalze über.

haltigen Verbindungen die Konstitutionsformeln $\left[Co^{II}\begin{smallmatrix}Py_4\\(SCN)_2\end{smallmatrix}\right]$ resp. $\left[Ni^{II}\begin{smallmatrix}Py_4\\(SCN)_2\end{smallmatrix}\right]$ zu, welche sie als koordinativ gesättigte Derivate zweiwertiger Metalle erscheinen lassen. Für das Tetrapyridinkobaltorhodanid hat schon SAND diese Konstitutionsformel aufgestellt und begründet.

Zu den Jodadditionen an Rhodanatosalze gehören auch die von NORDENSKJÖLD[1] dargestellten Verbindungen $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]K, J$ und $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4](NH_4), J$. Da NORDENSKJÖLD keine Jodanalysen mitteilt und beim NH_4-Salz nur angibt, dafs die Jodbestimmungen wechselnde Werte gaben, so haben wir die Zusammensetzung eines dieser Salze, und zwar des Ammoniumsalzes kontrolliert. Wir können die NORDENSKJÖLDsche Formel des Jodadditionsproduktes durchaus bestätigen; auch das Resultat einer Jodbestimmung harmoniert mit derselben.

Bemerkenswerterweise besitzen die beiden NORDENSKJÖLDschen Salze auf 1 Molekül der Rhodanatoverbindung nur 1 Atom Jod. Da nun aber nach den bisherigen Erfahrungen die Perhalogenide ganz allgemein Additionen von Halogenmolekülen an Salzmoleküle darstellen, also zur Klasse der Molekularverbindungen gehören, so müssen wir die NORDENSKJÖLDschen Formeln verdoppeln. Die beiden Jodadditionen lassen sich dann als Anlagerungen von 2 Molekülen eines Tetrarhodanatodiamminchromiats an 1 Molekül Jod auffassen, entsprechend den Formeln:

$$\{[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]K\}_2J_2 \quad \text{und} \quad \{[Cr(NH_3)_2(SCN)_4](NH_4)\}_2J_2.$$

Es wurde auch versucht Jod an die den Tetrarhodanatodiamminchromiaten verwandte Verbindung $[Cr(NH_3)_2(OH_2)(SCN)_3], H_2O$ zu addieren; es gelang jedoch nicht eine Anlagerung zu erzielen.[2]

Experimenteller Teil.

1. Einwirkung von Jod auf Tetrapyridinkobaltorhodanid.

a) Darstellung und Eigenschaften des Perjodids, $[CoPy_4(SCN)_2] + 2J_2$.

Man gibt zu 15 ccm Alkohol 2 g Tetrapyridinkobaltorhodanid[3] und 4 g Jod; dann kocht man das Ganze 1—2 Stunden lang am

[1] *Z. anorg. Chem.* 1 (1892), 132.

[2] Siehe auch NORDENSKJÖLD, *Z. anorg. Chem.* 1 (1892), 133.

[3] Das Tetrapyridinkobaltorhodanid wurde sowohl nach der Methode von

Rückflufskühler und giefst das Reaktionsprodukt in eine Krystallisierschale. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden mehrfach aus wenig heifsem Alkohol umkrystallisiert, mit Alkohol gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. Das so erhaltene Perjodid bildet glänzende, kompakte, schwarze Krystalle.[1] Es ist in Wasser fast unlöslich; in kaltem Alkohol löst es sich ziemlich schwer, viel leichter in warmem Alkohol. Spielend löslich ist es in Aceton, und zwar mit gelbbrauner Farbe.

Beim längeren Aufbewahren an der Luft zersetzt sich das Jodadditionsprodukt, die Krystalle werden dann matt. Erhitzt man es auf 100°, so tritt Pyridin- und Jodverlust ein; der grünlichgelbe Rückstand hat nur noch einen geringen Jodgehalt.

Verreibt man das Perjodid mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht sofort eine tiefgrüne Lösung, deren Farbe auf Zusatz von Wasser in gelb umschlägt; schüttelt man dann mit Chloroform, so wird die wässerige Schicht fast farblos und das Chloroform färbt sich tief violett.

Analyse:

0.1050 g Substanz gaben 0.0165 g $CoSO_4$.
0.1151 g Substanz gaben 0.0177 g $CoSO_4$.
0.1408 g Substanz gaben 0.0641 g $BaSO_4$.
0.1414 g Substanz gaben 0.0652 g $BaSO_4$.
0.1160 g Substanz gaben 0.0542 g $BaSO_4$.
0.1408 g Substanz gaben 0.1328 g AgJ.
0.1414 g Substanz gaben 0.1324 g AgJ.
0.1160 g Substanz gaben 0.1086 g AgJ.
0.1157 g Substanz gaben 8.8 ccm N (724 mm, 21°).

Ber.:	Co	5.91		S	6.41			J	50.85			N	8.41
Gef.:	Co	5.98	5.85	S	6.25	6.33	6.42	J	50.98	50.61	50.60	N	8.41

b) Untersuchung des braunen SANDschen Salzes.

Je 5 g des pfirsichblütfarbenen Tetrapyridinkobaltorhodanids wurden mit absolutem Alkohol überschichtet und dann 1.4 g Jod hinzugegeben. Nachdem das Ganze etwa 10—15 Minuten lang auf dem Wasserbad zum lebhaften Sieden erhitzt worden war, wurde

REITZENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 304, wie auch nach der von SAND, *Ber.* 36 (1903), 1443, dargestellt.

[1] Dieselben haben wechselnde Formen; zum Teil sind sie von rhombischen Flächen begrenzt.

die Flüssigkeit abkühlen gelassen. Es schied sich ein Haufenwerk verschiedenartiger Krystalle ab; sie wurden abgesaugt und gehörig mit Alkohol gewaschen. Der Rückstand bestand hauptsächlich aus einem Gemenge von mehr oder minder braun gefärbten prismatischen Nadeln und dicken, kompakten, fast schwarzen Krystallen; er wurde auf Ton an der Luft getrocknet und mit wenig Wasser ausgekocht. Dann wurde schnell filtriert, der Rückstand nochmals ausgekocht und dieser Prozefs so lange wiederholt, bis fast alles in Lösung gegangen war. Im ganzen wurden so etwa 100 g des Ausgangsmateriales verarbeitet.

Der erste und zweite Wasserauszug ergaben beim Erkalten eine Abscheidung von kleinen, braunen Krystallen; aus den übrigen krystallisierten etwas bräunlich gefärbte, rote Nadeln aus. Die braune Substanz bildete nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol kleine, glänzende, braune Krystalle von etwas nadeligem Habitus, deren Kanten gebogen waren. Der Jodgehalt dieser braunen Krystalle betrug 2.5 $^0/_0$. Nachdem sie noch dreimal aus Alkohol umkrystallisiert worden waren, hatte ihre Farbe eine hellere Nuance angenommen; gleichzeitig war der Jodgehalt auf 0.8 $^0/_0$ gefallen.

Auch die bräunlich gefärbten roten Nadeln wurden dreimal aus Alkohol umkrystallisiert; sie konnten dann von dem Ausgangsmaterial kaum noch unterschieden werden; ihr Jodgehalt war ganz minimal, er betrug nur etwa 0.3 $^0/_0$.

Um nun die braunen Krystalle (mit dem Jodgehalt 0.8 $^0/_0$) völlig zu reinigen, wurden sie aus wenig warmem Pyridin umkrystallisiert. Es entstand eine rote Lösung, aus der sich beim Erkalten in sehr guter Ausbeute schöne rote Nadeln absetzten; die Mutterlauge derselben war gelb gefärbt und enthielt offenbar die in den braunen Krystallen vorhandene Verunreinigung. Die Farbennuance der roten Nadeln stimmte mit der des Ausgangsmateriales gut überein; in diesen Krystallen lag unverändertes Tetrapyridinkobaltorhodanid vor.

Aus diesen Daten läfst sich wohl unzweifelhaft entnehmen, dafs das braune Salz von Sand kein Isomeres des roten (pfirsichblütfarbenen) Tetrapyridinkobaltorhodanids ist, sondern in der Hauptsache aus unverändertem Ausgangsmaterial besteht, welches durch eine braungefärbte Beimengung verunreinigt ist.

Analysendaten:

1. **Braunes Salz, einmal aus Alkohol krystallisiert.**

0.1153 g Substanz gaben 0.0054 g AgJ.
0.1153 g Substanz gaben 0.1097 g $BaSO_4$.

Gef.: 2.53 % J 13.06 % S.

2. **Braunes Salz, dreimal aus Alkohol krystallisiert.**

0.1470 g Substanz gaben 0.0022 g AgJ.
0.1470 g Substanz gaben 0.1472 g $BaSO_4$.

Gef.: 0.81 % J 13.75 % S

3. **Rotes Salz (erhalten aus den letzten Wasserextrakten), dreimal aus Alkohol krystallisiert.**

0.1359 g Substanz gaben 0.0008 g AgJ.
0.1359 g Substanz gaben 0.1335 g $BaSO_4$.

Gef.: 0.32 % J 13.49 % S.

Für $CoPy_4(SCN)_2$ berechnet sich 13.03 % S.

2. Einwirkung von Jod auf Tetrapyridinnickelrhodanid.

Das Tetrapyridinnickelrhodanid $NiPy_4(SCN)_2$ ist zuerst von H. Grossmann und Fr. Hünseler[1] dargestellt worden. Wir haben dieses Salz nach einer Methode erhalten, die der Reitzenstein schen Gewinnungsweise des Tetrapyridinkobaltorhodanids[2] nachgebildet ist.

Man löst 20 g käufliches Nickelchloridhydrat in 50 ccm heifsem Alkohol und gibt eine Lösung von 16.4 g Rhodankalium in einem Gemisch von 30 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser hinzu. Die noch warme Flüssigkeit wird dann sofort mit 100 ccm Pyridin versetzt und das Ganze gut durchgeschüttelt, worauf sich fast momentan ein hellgrüner Niederschlag absetzt. Derselbe wird abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so die kleinen grünen Nädelchen des Tetrapyridinnickelrhodanids. Die Ausbeute an dem Salz ist gut; durch eine Schwefelbestimmung wurde seine Zusammensetzung kontrolliert.

0.1446 g Substanz gaben 0.1392 g $BaSO_4$.

Ber. für $NiPy_4(SCN)_2$: 13.04 % S. Gef.: 13.22 % S.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 361.
[2] *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 298.

Zur Darstellung des Jodadditionsproduktes überschichtet man 4.9 g Tetrapyridinnickelrhodanid mit 15 ccm Alkohol und gibt 7.6 g Jod hinzu. Das Gemisch wird nun etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflufskühler erwärmt, dann wieder abgekühlt und in eine Krystallisierschale gebracht. Nachdem der gröfste Teil des Alkohols verdunstet ist, scheiden sich dunkelfarbige Krystalle ab, die auf Ton abgeprefst und aus wenig heifsem Alkohol umkrystallisiert werden. Man erhält so das Perjodid in Form glänzender, kompakter, schwarzer Krystalle,[1] die sehr dem Additionsprodukt des Jods an das Tetrapyridinkobaltorhodanid gleichen. Die Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und auf einer Tonplatte getrocknet.

Das Perjodid zersetzt sich beim längeren Aufbewahren an der Luft, indem die Oberfläche der Krystalle matt wird. Erhitzt man das Perjodid auf 100°, so verliert es Pyridin und den bei weitem gröfsten Teil des Jodgehaltes. In Wasser ist der Körper fast unlöslich; ebenso löst er sich nur schwer in kaltem Alkohol und Äther; dagegen ist er in Pyridin gut mit braungelber Farbe löslich. Verreibt man das Perjodid mit halbkonzentrierter Salzsäure, so tritt Zersetzung ein.

Analyse der lufttrockenen Substanz, $[NiPy_4(SCN)_2] + 2J_2$:

0.1176 g Substanz gaben 0.0088 g NiO.
0.1250 g Substanz gaben 0.0100 g NiO.
0.1486 g Substanz gaben 0.1389 g AgJ.
0.1041 g Substanz gaben 0.0982 g AgJ.
0.1486 g Substanz gaben 0.0670 g $BaSO_4$.
0.1041 g Substanz gaben 0.0502 g $BaSO_4$.
0.1135 g Substanz gaben 9 ccm N (725 mm, 23°).

Ber.:	Ni 5.88		J 50.87		S 6.41		N 8.41
Gef.:	Ni 5.88	6.29	J 50.53	50.99	S 6.19	6.62	N 8.72

3. Einwirkung von Jod auf Ammonium-tetrarhodanatodiamminkobaltiat.[2]

Man versetzt eine heifse Lösung von 1 g des Ammoniumsalzes $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]NH_4$ [3] in 20 ccm Wasser mit einer heifsen Lösung von 1 g Jodammonium und 0.3 g Jod in 12 ccm Wasser. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich dann das Additionsprodukt

[1] Sie zeigen vielfach rhombische Begrenzungsflächen.

[2] Nordenskjöld, *Z. anorg. Chem.* 1 (1892), 132.

[3] Reinecke, *Ann.* 126 (1863), 113. — Nordenskjöld, *Z. anorg. Chem.* 1 (1892), 130.

$[Cr(NH_3)_2(SCN)_4](NH_4)$, J in schönen, braunen Hexaedern ab. Man wäscht die Krystalle mit Benzol und trocknet sie auf einer Tonplatte. Die Ausbeute beträgt etwa 0.5 g.

Das Jodid ist in kaltem Wasser unlöslich; beim Erhitzen mit Wasser tritt Lösung unter Zersetzung ein. In Alkohol löst es sich ziemlich leicht, besser noch in Pyridin. Erhitzt man das Salz auf 100°, so erfolgt nur geringer Gewichtsverlust (2 %).

Analyse des Salzes, $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4](NH_4)$, J:
0.2156 g Substanz gaben 0.0344 g Cr_2O_3.
0.1302 g Substanz gaben 0.0679 g AgJ.
0.1479 g Substanz gaben 0.2891 g $BaSO_4$.

Ber.:	Cr 11.25	J 27.42	S 27.64
Gef.:	Cr 10.93	J 28.19	S 26.84

Es wurden auch verschiedene Versuche angesetzt, um an den Trirhodanatokörper $[Cr(NH_3)_2(OH_2)(SCN)_3]$, H_2O[1] Jod zu addieren; dieselben verliefen jedoch sämtlich negativ. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässerige Lösung dieser Verbindung löst keine nennenswerten Mengen Jod auf; dagegen vermag eine heifse, konzentrierte Lösung derselben Jod aufzunehmen; kühlt man aber dann ab, so krystallisiert einfach ein Gemenge von Jod und dem Trirhodanatokörper aus.

4. Perjodid des Triäthylendiaminkobaltijodids, $[Co\,en_3]J_3, 2J_2$.

a) Darstellung aus dem Luteorhodanid, $[Co\,en_3](SCN)_3$.[2]

Man versetzt 2 g Luteorhodanid mit 6 g Jod und 80 ccm Alkohol und erhitzt das Ganze etwa 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflufskühler. Dann kühlt man ab und filtriert. Aus dem tiefschwarzen Filtrat scheidet sich zunächst ein hellbraunes Pulver ab; dasselbe wird entfernt und die Flüssigkeit weiter verdunsten gelassen. Allmählich krystallisiert dann das Luteoperjodid in schönen, tiefschwarzen, diamantglänzenden tafel- oder mehr nadelförmigen Krystallen aus. Man wäscht sie mit etwas Alkohol und trocknet sie auf einer Tonplatte.

Das so erhaltene Perjodid ist schwefelfrei; es besitzt nach der Analyse die Formel $[Co\,en_3]J_7$.

---

[1] Nordenskjöld, *Z. anorg. Chem.* **1** (1892), 137.

[2] Darstellung des Salzes $[Co\,en_3](SCN)_3$ siehe Pfeiffer und Gassmann, *Ann.* **346** (1906), 61.

Analyse:

0.1445 g Substanz gaben 0.0206 g $CoSO_4$.
0.1360 g Substanz gaben 0.1978 g AgJ.

Ber.:	Co 5.23	J 78.81
Gef.:	Co 5.42	J 78.62

Dasselbe Perjodid entsteht, wenn man den obigen Versuch dahin abändert, dafs man auf 2 g Luteorhodanid 5 g Jod und 50 ccm 50%igen Alkohol nimmt. Der Schwefelgehalt der so dargestellten Krystalle betrug nur 0.7%; nachdem das Salz einmal aus heifsem Wasser umkrystallisiert worden war, liefs sich kein Schwefel mehr nachweisen.

Analyse des nicht aus Wasser umkrystallisierten Perjodids:

0.1348 g Substanz gaben 0.0202 g $CoSO_4$.
0.1448 g Substanz gaben 0.2068 g AgJ.
0.1516 g Substanz gaben 0.0077 g $BaSO_4$.

Ber.:	Co 5.23	J 78.81	S 0.00
Gef.:	Co 5.70	J 77.20	S 0.70

Analyse des umkrystallisierten Perjodids:

0.1395 g Substanz gaben 0.2028 g AgJ.
0.1623 g Substanz gaben 0.0000 g $BaSO_4$.

Ber.:	J 78.81	S 0.00
Gef.:	J 78.58	S 0.00

b) Darstellung aus dem Luteojodid, $[Co\,en_3]J_3$.[1]

Man löst 10 g Jodkalium in 55 ccm Wasser und gibt 2 g Luteojodid und 3.3 g Jod hinzu; das Ganze erhitzt man 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflufskühler. Aus der Flüssigkeit scheiden sich beim Abkühlen und beim Verdunstenlassen des Lösungsmittels kleine schwarze Krystalle ab, die jedoch noch stark verunreinigt sind. Man reinigt das Rohprodukt durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser. Das so erhaltene Perjodid ist mit dem aus Luteorhodanid dargestellten identisch. Es bildet ebenfalls tafelbis nadelförmige, diamantglänzende, schwarze Krystalle.

[1] Pfeiffer und Gassmann, *Ann.* **346** (1906), 60.



In Pyridin ist das Perjodid gut mit gelber Farbe löslich; ebenso löst es sich in Alkohol mit gelber Farbe auf; beim Kochen mit verdünnten Säuren tritt Zersetzung ein.

Analyse:
0.1686 g Substanz gaben 0.0228 g $CoSO_4$.
0.1387 g Substanz gaben 0.0195 g $CoSO_4$.
0.1407 g Substanz gaben 0.2051 g AgJ.
0.1166 g Substanz gaben 0.1703 g AgJ.

Ber.:	Co	5.23		J	78.81	
Gef.:	Co	5.14	5.35	J	78.80	78.95

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, April 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1908.

Das Atomgewicht des Radiums.

Von

T. E. THORPE, C. B., LL. D., F. R. S.[1]

Mit 2 Figuren im Text.

Obwohl eine ausgedehnte Diskussion, basiert auf Überlegungen spektroskopischer Art und auf die vermutete Art der Entstehung, über den Platz des Radiums im System der Elemente und demnach auch über das Atomgewicht stattgefunden hat, ist bisher doch nur eine einzige direkte experimentelle Bestimmung dieses Wertes bekannt geworden, welche wir der Entdeckerin des Elementes, Frau CURIE verdanken. Ihre zuerst im Jahre 1902 veröffentlichten Beobachtungen wurden mit ungefähr 90 mg des Chlorids ausgeführt und ergaben den Wert 225 als Mittel von drei ziemlich übereinstimmenden Versuchen.[2]

Im Herbste des letzten Jahres hat Frau CURIE der französischen Akademie diese Ergebnisse einer zweiten Reihe von Bestimmungen mitgeteilt. Diese waren mit viel gröfseren Mengen des sorgfältig gereinigten Chlorids (ungefähr 4 dcg) ausgeführt worden und ergaben den Wert 226.2 als Mittel von drei genau übereinstimmenden Bestimmungen (Ag = 107.8; Cl = 35.4).[3]

Im Jahre 1906 stellte die österreichische Regierung auf Ansuchen von Sir WILLIAM HUGGINS, dem damaligen Präsidenten der Gesellschaft und infolge der Unterstützung durch das freundliche Interesse, das S. Kgl. Hoheit, der Prinz von Wales, dieser Angelegenheit entgegenbrachte, etwa 500 kg Pechblende-Rückstände von der Joachimsthaler Grube der Royal Society zur Verfügung. Diese Rückstände wurden Herrn ARMET DE LISLE zur Aufarbeitung

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

[2] *Ann. chim. phys.* 30 (1903), 99.

[3] *Compt. rend.* 145 (1907), 422; Le Radium, Oktober 1907.

in seiner Fabrik in Nogent-sur-Marne übersandt, der sie nach dem Verfahren behandeln sollte, welches er bei dem Material benutzt hatte, das Herrn und Frau CURIE für ihre Versuche diente. Die Kosten für diese beiden Zwecke wurden aus einer Stiftung bestritten, die von Goldsmiths' Company der Royal Society im Jahre 1904 für die Zwecke der Radiumforschung überwiesen war.

Die Rückstände besafsen in der Form, wie Herr ARMET DE LISLE sie empfing, eine Radioaktivität, die etwa $2^1/_2$ mal so grofs war, wie die des Urans.

Bei dem von Herrn ARMET DE LISLE ausgeführten Extraktionsprozefs wurden etwa 413 g praktisch wasserfreies Bariumchlorid gewonnen, in dem soviel Radiumchlorid enthalten war, dafs das Salz eine Radioaktivität besafs, die die des Urans 560 mal übertraf.

Dieses Salz wurde der Royal Society im Herbste 1906 zugestellt und mir dann im Januar 1907 mit dem Ersuchen übergeben, das Radiumchlorid daraus herzustellen, und wenn möglich eine Neubestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes vorzunehmen.

Im Hinblick auf die bereits erwähnte Diskussion, welche damals über die Beziehung des Radiums zu gewissen anderen Elementen stattfand, schien dies zu jener Zeit die vorteilhafteste Anwendung zu sein, für die man das Radiumsalz nach der Extraktion verwenden konnte. Als ich das Barium-Radiumchlorid erhielt, war es deutlich cremefarbig, und die Flasche in der es enthalten war, zeigte violette Färbung.

Die Extraktionsmethode war im wesentlichen dieselbe, die ursprünglich Frau CURIE angewandt und in ihrer Untersuchung beschrieben hatte,[1] nämlich systematische fraktionierte Krystallisation, zuerst aus Wasser und dann aus Salzsäure von zunehmender Konzentration, bis schliefslich die konzentrierteste Säure zur Verwendung kam, welche man durch Destillation herstellen konnte. Alle Lösungsmittel wurden sorgfältig gereinigt; die Säure wurde in einer Platinretorte destilliert und in einer Platinflasche aufbewahrt. Die Krystallisationen fanden zuerst in Porzellan, dann in Jenaer Glas und schliefslich, als die radioaktive Substanz sich immer mehr konzentrierte, in Gefäfsen aus geschmolzenem Quarz statt. Alle Vorsichtsmafsregeln waren getroffen, um Verluste und Zufälle zu vermeiden, und um das Radium nicht zu verlieren, falls noch Unfälle ein-

[1] l. c.

treten sollten. Mit Befriedigung kann festgestellt werden, dafs die ganze Reihe der Extraktionsoperationen, die 9400 Krystallisationen umfafsten, ohne Unfall verlief.

Für die liebenswürdige Aufklärung über einige Einzelheiten des Verfahrens zur Isolierung des Radiumsalzes habe ich Frau CURIE meinen Dank auszusprechen. Bei Beginn unseres Briefwechsels teilte sie mir mit, was ich zu jener Zeit nicht wufste, dafs sie gerade mit demselben Problem beschäftigt wäre, und inzwischen hat sie, wie bereits erwähnt, die Ergebnisse ihrer Bestimmungen veröffentlicht. Frau CURIE war jedoch so freundlich, die Hoffnung auszusprechen, dafs ich die Untersuchung, zu der ich aufgefordert worden war, fortsetzen möge, da es wünschenswert schien, das wahre Atomgewicht des Elementes mit aller erreichbaren Genauigkeit kennen zu lernen.

Während ich im Herbst 1907 noch mit der Isolation des Radiumchlorids aus dem von Herrn ARMET DE LISLE hergestellten Material beschäftigt war, erhielt ich eine weitere kleine Radiummenge von der Royal Society. Das Material, welches deutschen Ursprunges war, hatte man in Cambridge gekauft, und zwar fand die Erwerbung unter Mitwirkung von Prof. LIVEING statt. Das Material sollte Radiumbromid sein; als man es jedoch aus der Metallkapsel, in der es seit 1903 aufbewahrt war, entfernte, erwies es sich als völlig unlöslich im Wasser. Bei der Behandlung mit reiner verdünnter Bromwasserstoffsäure ging es leicht in Lösung. Das bei der Verdunstung erhaltene Salz wurde Herrn Professor RUTHERFORD übersandt, der sich freundlichst bereit erklärt hatte, einige Messungen der Radioaktivität, deren ich bedurfte, auszuführen. Er schätzte die Menge des vorhandenen Radiums als 33 mg Radiumbromid äquivalent. Das Salz wurde vorsichtig in Chlorid verwandelt und durch wiederholte Krystallisation aus starker Salzsäure gereinigt.

Spuren von Blei hängen dem so durch Chlorwasserstoffsäure gereinigtem Radiumchlorid dauernd an. Frau CURIE war so freundlich, meine Aufmerksamkeit besonders auf diesen Punkt zu lenken, und dementsprechend wurde dann Sorge dafür getragen, dies Metall zu entfernen. Als praktisch die gesamte radioaktive Substanz in wenige Gramme des Materiales konzentriert war, wurde es in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und unter Ausschlufs von Luft mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es bildete sich ein kleiner Niederschlag von Bleisulfid. In die Flüssigkeit wurde weiter Schwefelwasserstoff

eingeleitet, das Bleisulfid durch Filtration entfernt und das Filtrat trocken gedampft, worauf dann der Rückstand mit starker Salzsäure behandelt und die Fraktionierung wieder aufgenommen wurde. Dafs der Niederschlag aus Bleisulfid bestand, wurde durch seine Umwandlung in das gelbe Jodid bewiesen.

Bestimmung des Atomgewichtes.

Das Atomgewicht wurde festgestellt durch Bestimmung der Silberchloridmenge, die man aus einer gewogenen Menge des wasserfreien Radiumchlorids erhielt; das Prinzip dieses Verfahrens ist bereits von Frau Curie benutzt worden.

Da es sehr unwahrscheinlich war, dafs die Menge Radiumsalz, die mir zur Verfügung stand, sich auf ein Dezigramm belaufen würde, so war es durchaus erforderlich, die Ausführung der Bestimmungen so anzuordnen, dafs die Fehler des Verfahrens soweit wie irgend möglich eingeschränkt wurden. Dementspechend wurde eine Methode erdacht, bei welcher die Gesamtheit der Operationen, also Trockne und Wägen des Radiumchlorids, Fällung, Waschung, und Wägung des Silberchlorids in ein und demselben Gefäfs ausgeführt werden konnten, wodurch die Notwendigkeit zur Überführung des Silbersalzes und zur Trennung durch einen der gewöhnlichen Filtrationsprozesse vermieden war.

Das Gefäfs, in dem diese Operationen stattfanden, bestand aus einem dünnen Glasrohr, mit konischem Boden, das mit einem hohlen, gut eingeschliffenen Stopfen versehen war. Es hatte eine Kapazität von ungefähr 15 ccm und war so leicht, wie sich mit der erforderlichen Stärke verträglich erwies. Am Wagebalken konnte es eventuell durch dünne Platindrähte aufgehängt werden. Bei allen Wägungen diente eine fast gleiche Flasche von nahezu demselben Gewicht und demselben Inhalt, die in gleicher Weise aufgehängt war, als Tara. Die Wägungen wurden ausgeführt auf einer sehr empfindlichen Wage mit Armen von 4 Zoll Länge, die eine Maximalbelastung von 12 g trug, und mit leichten Steigbügelschalen versehen war. Ich bin Herrn Oertling für die Überlassung der Wage verbunden. Es war ein schön gearbeitetes Instrument von grofser Empfindlichkeit und bemerkenswerter Konstanz der Angaben. (Fig. 1.)

Die Gewichte waren auch von Oertling hergestellt; sie wurden vor der Benutzung mit den Normalgewichten, die dem Goverment Laboratory gehören, verglichen.

Für die Bestimmungen wurde ein besonderer Raum reserviert und hergerichtet. Es war ein kleines Zimmer in einem der oberen Stockwerke des Goverment Laboratory mit einem hölzernen Parkettfufsboden. Die Wände des Gebäudes waren einer sehr schwachen Erschütterung ausgesetzt, die durch eine kleine Dampfmaschine im Keller hervorgerufen war. Deswegen wurde die Platte, die die Wage

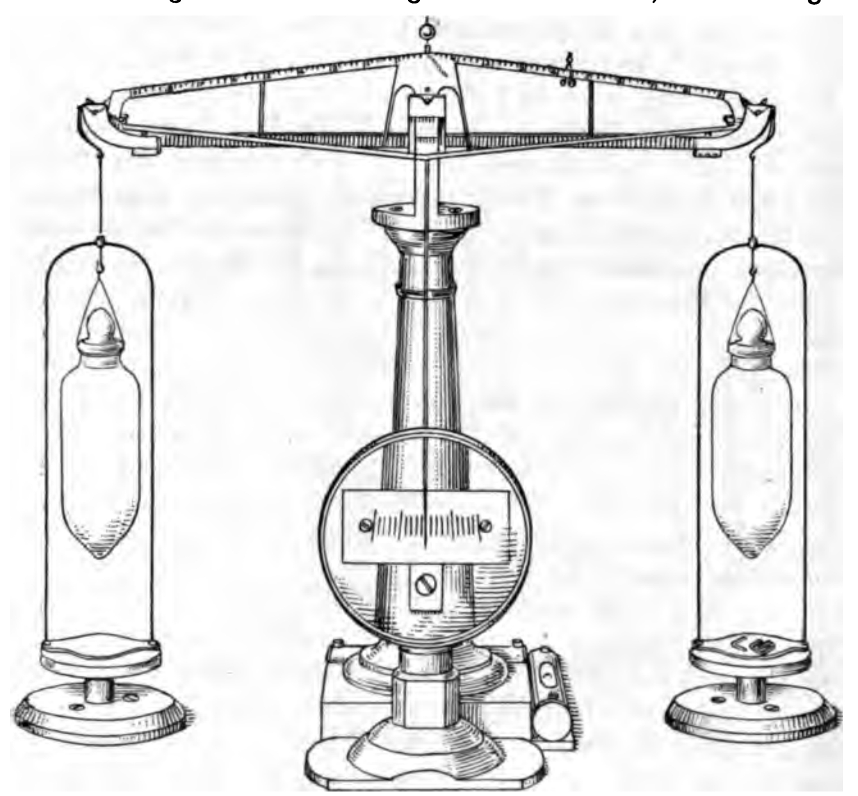


Fig. 1.

trug, nicht wie allgemein üblich, in die Wand geschraubt, sondern direkt auf den Boden gesetzt, der in Folge seiner Konstruktion weniger erschüttert wurde als die Wände. Die Beine des Tisches standen auf Paketen von Filtrierpapier und ebenso auch die Niveauschraube des Wagegehäuses. Unter diesen Umständen war die Wage vollständig erschütterungsfrei und das Niveau blieb während der ganzen Untersuchung durchaus konstant.

Die Wägungen wurden nach der Vibrationsmethode ausgef[illegible] und der Nullpunkt vor und nach jeder Bestimmung fe[illegible]llt

Der Gang der Untersuchungen war folgender: Die kleinen Glasgefäſse und ihre Tara wurden zuerst in einem Luftbad eine Stunde lang auf 150° erhitzt und blieben dann über Nacht in einem Exsiccator über Phosphorpentoxyd stehen. Hierauf wurden sie gegen einander in der beschriebenen Weise gewogen. Das vorher bei 140—150° getrocknete Chlorid wurde mit Hilfe eines Platinspatels aus dem Bergkrystallgefäſs, in dem es enthalten war, in das Glasgefäſs übergeführt und dieses nebst seiner Tara nochmals eine Stunde lang in einem Luftbade auf 150° erhitzt, und nachdem das Ganze über Nacht im Exsiccator mit Phosphorpentoxyd gestanden hatte, nochmals gewogen. Hierauf löste man das Chlorid in 2 ccm destilliertem Wasser, säuerte die Lösung mit zwei Tropfen verdünnter Salpetersäure (1 : 4) an, erwärmte und mischte mit einem geringen Überschuſs von Silbernitratlösung, die Tropfen für Tropfen unter fortwährendem Schütteln aus einer engen Bürette, die Ablesungen auf $^1/_{50}$ ccm gestattete, hinzugefügt wurde. Nachdem die Flüssigkeit klar geworden war, wurde sie wieder mit der Silbernitratlösung geprüft, um die Vollständigkeit der Ausfällung sicherzustellen, und nachdem sie 18 Stunden an einem warmen Platze gestanden hatte, wobei sich das Silberchlorid vollständig auf den Boden des konischen Teiles des Gefäſses abgesetzt hatte, wurde die klare obenstehende Lösung mit Hilfe eines capillaren Glasrohres abgezogen.

Dieses geschah zweckmäſsig in der Weise, wie in Fig. 2 dargestellt ist. Das Gefäſs *a* mit dem Silberchlorid wurde auf einem kleinen verschiebbaren Tisch *b* gestellt, dessen Höhe durch Zahnstange und Trieb *c* festgestellt werden konnte, so daſs das Ende des ausgezogenen Capillarhebers, der aus Thermometerrohr bestand, bis auf 1 oder 2 mm über den Niederschlag von Silberchlorid gebracht werden konnte. Durch schwaches Saugen bei *e* wurde der Heber in Gang gesetzt und die bei weitem gröſste Menge der Flüssigkeit konnte in die Flasche *f* übergesaugt werden, ohne daſs die geringste Gefahr bestand, daſs der Niederschlag aufgerührt wurde. (Fig. 2.)

Der Tisch wurde dann niedriger gestellt und das Ende des Hebers sowie die inneren Wände des Gefäſses mit einem feinen Strahl von heiſsem, destilliertem Wasser gewaschen. Nach dem Absitzen des Niederschlages wurde das Waschwasser, dessen Menge 4—5 ccm betrug, wie vorher übergesaugt und das Verfahren wiederholt. Nach jedem Zusatze von heiſsem Wasser wurde das Gefäſs

mit dem Silberchlorid sorgfältig geschüttelt und der Niederschlag mit einem feinen Platindraht aufgelockert, so dafs er gehörig mit dem Waschwasser in Berührung kam. Wie bekannt, zeigt Silberchlorid, das durch Stehen körnig geworden ist, wenig oder keine Tendenz, lösliche Stoffe einzuschliefsen und kann leicht ausgewaschen

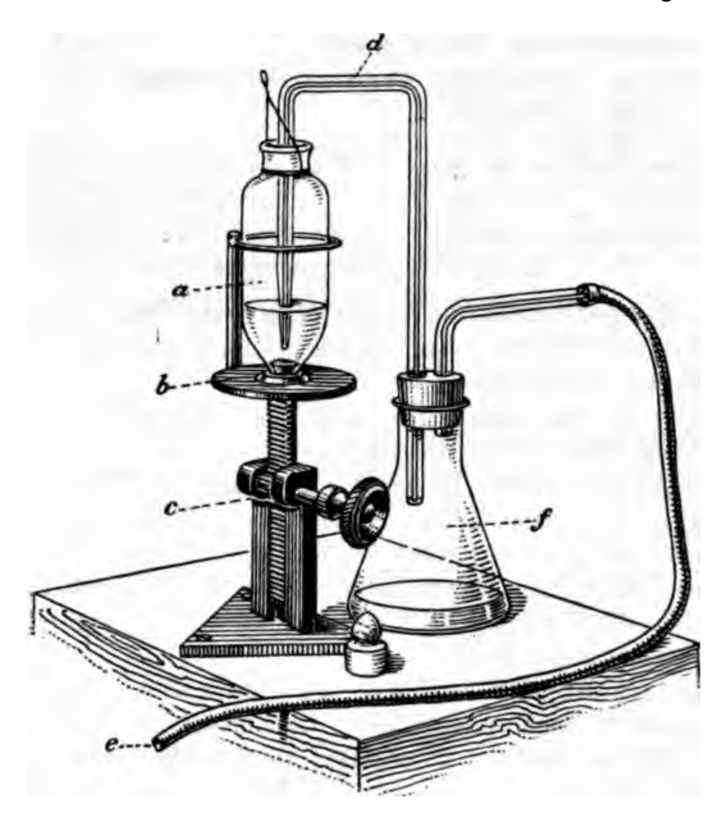


Fig. 2.

werden. Sowohl das Ende des Hebers wie auch der Platindraht wurden immer mit einem Strahl von heifsem Wasser gewaschen und sorgfältig mit einer Linse geprüft. In keinem Falle aber konnte irgend welch anhaftendes Silberchlorid festgestellt werden. Die übergesaugte Flüssigkeit war stets vollkommen klar.

Nimmt man an, dafs wir 100 mg löslicher Substanz in 4 ccm der klaren über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit haben, und dafs wir 3.5 ccm bei jeder der oben beschriebenen Operationen abhebern, so kann man leicht berechnen, dafs die Menge der

gelösten Substanz bereits nach der dritten Operation wahrscheinlich zu gering ist, um mit der Wage wahrgenommen werden zu können.

Die folgende Tabelle zeigt, wie schnell die lösliche Substanz durch systematisches Waschen in der beschriebenen Weise entfernt wird.

Die ursprüngliche Lösung enthält	100	mg
Nach der 1. Dekantation verbleibende Flüssigkeit	12.5	„
„ dem 1. Waschen „ „	1.56	„
„ „ 2. „ „ „	0.19	„
„ „ 3. „ „ „	0.02	„
„ „ 4. „ „ „	0.003	„
„ „ 5. „ „ „	0.0004	„

Da das gefällte Silberhaloid auf diese Weise immer 6mal ausgewaschen wurde, so kann man annehmen, dafs es praktisch von allen löslichen Substanzen befreit war.

Natürlich trug man dafür Sorge, das Silberchlorid vor der Einwirkung des Lichtes zu schützen, und soweit wie möglich wurden alle Operationen in einem photographischen Dunkelraume ausgeführt, der dem für die Untersuchung bestimmten kleinen Laboratorium benachbart war. Einerlei welche Vorsichtsmafsregeln getroffen wurden, um gewöhnliches weifses Licht auszuschliefsen, das Silberchlorid wurde unter allen Umständen in Berührung mit den Radiumlösungen violett.

Das gewaschene Silberchlorid trocknete man zuerst bei 100° und erhitzte es dann einige Stunden im Luftbad auf 160°; hierauf brachte man es, nachdem es ungefähr 18 Stunden über Phosphorpentoxyd gestanden hatte, in der beschriebenen Weise zur Wägung.

Um die Brauchbarkeit des Verfahrens zu prüfen und um Erfahrungen in der Ausführung zu sammeln, sowie auch um einen Begriff von seiner Genauigkeit zu erhalten, bevor es wirklich auf das Radiumsalz angewandt wurde, führte ich eine Reihe von Bestimmungen des Atomgewichtes vom Barium im Bariumchlorid aus, das durch systematisches Umkrystallisieren aus Wasser nach der beschriebenen Methode dargestellt war. Derselbe Apparat, dieselben Reagenzien und Lösungen wurden benutzt, die bei den Bestimmungen mit Radium zur Anwendung kamen.

Folgendes sind die Resultate:

Ag = 107.93 Cl = 35.45.

Bariumchlorid in mg	Silberchlorid in mg	Atomgewicht v. Ba
114.7	157.8	137.5
172.1	236.8	137.5
57.1	78.8	136.9
62.6	86.1	137.6
68.1	93.7	137.5

Da die Korrektionen für die verdrängte Luft beim Silberchlorid und bei Bariumchlorid sich nur auf 0.00007 und 0.0002 für je 1 g beliefen, so sind sie natürlich ganz zu vernachlässigen bei so kleinen Mengen wie hier zur Verwendung kamen. Der Wert für das Atomgewicht des Bariums, den der internationale Atomgewichtsausschufs für 1907/8 angenommen hat, ist 137.4.

Diese Bestimmungen wurden ausgeführt an unabhängigen Mengen des Materiales. Da die Menge des Radiumsalzes, die ich hoffen konnte zu erhalten, fast sicher nicht ausreichen würde, um ähnliche unabhängige Bestimmungen auszuführen, so war der Nachweis notwendig, dafs das in der Lösung mit Salpetersäure verbundene Element nach der Fällung des Chlors als Silberchlorid wiedergewonnen und wieder in Chlorid verwandelt werden konnte, und dafs die hierzu erforderlichen Operationen den Wert des Atomgewichtes bei der folgenden Bestimmung nicht beeinflufsten.

Der erste Schritt bestand in der Entfernung des überschüssigen Silbers aus der Lösung. Dieses konnte mit Hilfe von Chlorwasserstoffsäure bewirkt werden. Hierbei zeigte sich sogleich eine Schwierigkeit. Silberchlorid ist nicht vollständig unlöslich in Lösungen von Chlorwasserstoffsäure und den Chloriden der alkalischen Erden und demnach auch wahrscheinlich in einer Lösung von Radiumchlorid. Es war deswegen notwendig, die Chlorwasserstoffsäure so zu bemessen, dafs das Silber vollständig ausgefällt wurde, ohne dafs ein beträchtlicher Überschufs von Chlorwasserstoffsäure in der Lösung blieb. Da die Menge des ursprünglich angewendeten Silbers sowie die Menge des gewogenen Silberchlorids bekannt waren, so war es leicht, die in Lösung verbliebene Menge zu berechnen und so die zu ihrer Ausfällung erforderliche Salzsäuremenge feszustellen. Diese Salzsäuremenge wurde dann in verdünnter Lösung von bekannter Stärke vorsichtig Tropfen für Tropfen, unter d[illegible]m Schütteln zugefügt, und wenn die Lösung hinreichend [illegible] so wurde sie geprüft durch Zusatz eines Tropfens der [illegible] lösung, um festzustellen, ob der Niederschlag v[illegible]

Nachdem die Flüssigkeit bis zur vollständigen Klärung gestanden hatte, wurde die klare Lösung durch den Capillarheber abgezogen, das Silberchlorid in der bereits beschriebenen Weise sorgfältig gewaschen und die Lösung in ein Quarzgefäſs übergeführt und auf einem mit Alkoholflamme geheizten Wasserbade zur Trockne gedampft, um jede mögliche Einwirkung der Schwefeloxyde zu vermeiden, die aus der Verbrennung des Londoner Kohlengases entstehen konnten.

Der getrocknete Rückstand wurde dann wiederholt mit kleinen Mengen von reiner Chlorwasserstoffsäure eingedampft und so in das Chlorid zurückverwandelt.

Zwei Bestimmungen des Atomgewichtes von Barium an einem auf diese Weise wiedergewonnenen Bariumchlorid gaben die folgenden Resultate:

Bariumchlorid in mg	Silberchlorid in mg	Atomgewicht v. Ba
139.5	191.4	138.1
78.8	108.3	137.7

In der Hoffnung, daſs ich imstande sein würde, das Radiumbromid bei der Bestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes benutzen zu können, führte ich auf eine ähnliche Weise eine vorläufige Reihe von Bestimmungen des Atomgewichtes vom Barium am Bariumbromid aus, das aus reinem Chlorid hergestellt und aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert war.

Folgendes sind die Ergebnisse:

$$Ag = 107.93. \quad Br = 79.96.$$

Bariumbromid in mg	Silberbromid in mg	Atomgewicht v. Ba
89.9	113.6	137.5
96.0	121.4	137.3
111.0	140.3	137.4

Zwei Bestimmungen wurden ausgeführt an dem wiedergewonnenen Bariumbromid mit den folgenden Ergebnissen:

Bariumbromid in mg	Silberchromid in mg	Atomgewicht v. Ba
91.0	114.9	137.7
80.8	102.1	137.5

Aus diesen Zahlen erkennt man, daſs eine sehr enge Annäherung an das wahre Atomgewicht des Bariums nach dem beschriebenen Verfahren erreicht werden kann; der gröſste Fehler beträgt eine halbe Einheit oder weniger als 0.5 %. Berücksichtigt man, daſs das Atomgewicht des Radiums wahrscheinlich fast doppelt

so grofs wie das des Bariums ist, so würde ein ungefähr gleich grofser Fehler den Wert um etwa eine Einheit beeinflussen.

Ein Umstand jedoch ist vorhanden, welcher zwar einen Einflufs geltend macht, indem er den Wert für Barium, bestimmt aus dem wiedererhaltenen Chlorid, erhöht, jedoch den Wert für Radium kaum beeinflufst. Beim Radium ist der Einflufs einer kleinen Menge von zurückbleibendem Silberhaloid in dem wiedergewonnenen Salz praktisch zu vernachlässigen, vorausgesetzt, dafs es mit dem gefällten Silberchlorid zur Wägung kommt, da Radiumchlorid annähernd sein eigenes Gewicht Silberchlorid liefert.

Während des Fortschrittes der Arbeit zur Isolierung und Reinigung des Radiumchlorids wurden von Zeit zu Zeit in der beschriebenen Weise Chlorbestimmungen ausgeführt und sobald man annähernd konstante Werte erhielt, wurde angenommen, dafs etwa vorhandenes Barium oder andere Verunreinigungen nur so gering wären, dafs sie die Resultate nicht beeinflussen, wenn man auf die unvermeidlichen Experimentalfehler Rücksicht nahm. Das resultierende Chlorid wurde dann wiederholt und sorgfältig aus reiner starker Salzsäure umkrystallisiert, wobei die an Radium verhältnismäfsig reichen Endlaugen besonders beiseite gesetzt wurden.

Das schliefslich aus dem von Herrn Armet de Lisle gelieferten Material extrahierte gereinigte Salz wog im wasserfreien Zustande 64 mg.

Ich betrachte dieses Salz im wesentlichen als Radiumchlorid; ich bin jedoch nicht in der Lage zu sagen, dafs es absolut frei war von Barium. Gleichzeitig habe ich jedoch Grund zu glauben, dafs die noch vorhandene Menge zu klein war, um das Ergebnis wesentlich zu beeinflussen, wenn man die begrenzte Menge des Salzes, mit der ich arbeiten mufste, berücksichtigt und auch infolgedessen relativ grofsen Versuchsfehler in Betracht zieht.

Mit Hilfe von Sir William Huggins, der liebenswürdigerweise für mich die spektroskopischen Versuche ausführte, war ich in der Lage, Frau Curies Prüfung des Vergleiches der relativen Intensität der Linien von Barium und Radium im Funkenspektrum des abgeschiedenen Radiumchlorids vorzunehmen.

Frau Curie verglich die relative Stärke der Linien 4554.2 von Barium und 4533.3 von Radium. Obwohl diese Linien den Vorteil haben, nahe beieinander zu liege[illegible] sie doch [illegible] unähnlicher Intensität. Sir William Huggi[illegible] die A[illegible] aus, dafs es eine strengere Prüfung sein [illegible] Linie [illegible] von Barium

mit der Intensität 10 mit den Radiumlinien 5813.8 und 5560.8 zu vergleichen, die ebenfalls die Intensität 10 besitzen. Bei der Ausführung des Versuches, der mehrere Male wiederholt wurde, war die grüne Bariumlinie 5536.2 zwar sichtbar, aber nur aufserordentlich schwach, und zwar schwächer als bei den verdünntesten Bariumchloridlösungen, die wir benutzen konnten.

Mit diesem Material versuchte ich demnach, eine Atomgewichtsbestimmung auszuführen. Der gröfsere Teil der Substanz wurde in das bereits beschriebene Gefäfs übergeführt und die Chlormenge im wasserfreien Salz mit aller Sorgfalt bestimmt. Das Ergebnis war:

Radiumchlorid in mg	Silberchlorid in mg	Atomgewicht v. Ra
62.7	60.4	226.8

Aus der Lösung wurde das Radium wiedergewonnen, in Chlorid verwandelt, zu dem Teil hinzugefügt, der von der ursprünglichen Menge zurückgeblieben war, und im wasserfreien Salz wieder das Chlorid bestimmt. Das zweite Resultat war:

Radiumchlorid in mg	Silberchlorid in mg	Atomgewicht v. Ra
63.9	61.8	225.7

Das gereinigte Chlorid aus dem Cambridge Material belief sich auf 24 mg. Eine Chlorbestimmung in einem Teile gab eine Zahl, die über 230 für das Atomgewicht hinausging. Diesem Wert kann weiter keine Wichtigkeit beigelegt werden, wenn man die sehr geringe benutzte Menge berücksichtigt; er zeigt lediglich, dafs das Salz von demselben Reinheitsgrade war, wie das aus dem französischen Material hergestellte.

Dementsprechend wurde es zu der Hauptmenge hinzugefügt und das Ganze wurde wiederholt aus starker Salzsäure umkrystallisiert, wobei etwa 6 mg in die Mutterlaugen gingen. Das erhaltene Chlorid wurde nach abermaligem Trocknen bei 150° wieder mit dem folgenden Resultat analysiert:

Radiumchlorid in mg	Silberchlorid in mg	Atomgewicht v. Ra
78.4	75.3	227.7

Der mittlere Wert ist 226.7 oder der nächste ganzzahlige Wert 227. Man sieht, dafs diese Zahl in sehr guter Übereinstimmung steht mit dem von Frau Curie zuletzt erhaltenem Werte.

Ich denke demnach, dafs es als ziemlich sicher gestellt gelten kann, dafs das Atomgewicht des Radiums jetzt innerhalb einer Ein-

heit bekannt ist, was im Hinblick auf die verhältnismäſsig hohe Zahl unter den vorhandenen Umständen ein so hoher Genauigkeitsgrad ist, wie zu erwarten war.

Im Verhalten des Radiums machten sich jedoch noch einige Tatsachen bemerkbar, die hier erwähnt werden müssen, da sie möglicherweise die Bestimmung des Atomgewichtes beeinfluſsten. Wenn eine bestimmte Quantität des Salzes in vollkommen trockener Luft aufbewahrt wird, so nimmt sein Gewicht sehr langsam zu. Die Gewichtszunahme ist sehr gering, aber sie ist auf einer hinreichend empfindlichen Wage vollkommen merklich und kann sich im Laufe von 3 oder 4 Tagen auf 0.3 % belaufen. Beim Öffnen des Gefäſses macht sich ein ausgesprochener Geruch nach Ozon bemerkbar, und wenn man die Luft über dem Chlorid durch ein Capillarrohr in eine frisch hergestellte Lösung von Kaliumjodid und Stärke leitet, so wird Jod freigemacht, wie man aus der Wirkung auf die Stärke erkennt. Wenn man überdies Radiumchlorid, das einige Zeit in Berührung mit Luft gestanden hat, in warmem Wasser löst und die Lösung mit verdünnter Salpetersäure ansäuert, so bemerkt man einen Geruch der an hypochlorige Säure erinnert. Die beobachtete Gewichtszunahme mag demnach darauf zurückgeführt werden, daſs ein Teil der Luft im Gefäſs ozonisiert wird oder auf eine geringe Oxydation des Chlorids oder auf beide Ursachen gemeinsam. Der vereinigte Effekt würde eine Zunahme des Atomgewichtes von Radium bedingen.

Eine weitere bemerkenswerte Erscheinung, die das Radiumchlorid hervorruft, ist seine Einwirkung auf farblosen Bergkrystall, der allmählich tief purpurschwarz gefärbt wird. Berthelot hat bereits auf diese Wirkung des Radiums auf Quarz hingewiesen. Die Quarzgefäſse, die ich bei der beschriebenen Untersuchung benutzte, wurden so im Laufe weniger Monate stark gefärbt. Überdies werden diese Gefäſse, ebenso wie Porzellan- und Glasgefäſse etwas von Radiumchlorid angegriffen, scheinbar unter Bildung unlöslicher Silikate. Eine ähnliche Beobachtung hat auch Frau Curie gemacht. Bisweilen geschah es, daſs eine Probe von Radiumchlorid, nachdem sie längere Zeit in Berührung mit Glas gestanden hatte, eine schwach getrübte Lösung ergab, obwohl die wässerige Lösung, nachdem das Salz neuerdings aus Chlorwasserstoffsäure umkrystallisiert war, vollkommen klar erschien.

Wie bereits angegeben, hatte ich gehofft, eine weitere Reihe von Werten für das Atomgewicht des Radiums durch Analyse des

Bromids zu erhalten. Ich verwandelte, wie erwähnt, das Material von Cambridge in dies Salz; meine Erfahrungen mit diesem Produkt führten mich aber zu dem Schlufs, dafs es nicht hinreichend stabil ist, um zuverlässige Werte für das Atomgewicht des Elementes zu geben. Es scheint Brom zu verlieren und wird eventuell unlöslich im Wasser. Ich hoffe imstande zu sein, diese Änderung genauer untersuchen zu können, sowie auch die Einwirkung von Radiumsalzen auf Glas weiter aufklären zu können.

Zum Schlufs möchte ich meinem Assistenten, Herrn Artur G. Francis meine Anerkennung aussprechen für den Eifer, das Verständnis und die Geschicklichkeit, womit er den schwierigsten und zeitraubendsten Teil der Untersuchung, nämlich die Isolierung und Reinigung des Radiumchlorids, durchgeführt hat.

Ich fühle mich gleichfalls Herrn Prof. Rutherford für die Messungen der Radioaktivität verpflichtet, die er für mich im Laufe der Fraktionierung meines Materiales ausgeführt hat.

London, Government Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1908.

Druckfehlerberichtigung:

In Bd. 57 (1908), 428, Zeile 14 von oben anstatt: „zeigt die geringe Übereinstimmung zwischen . . .“ lies: „zeigt den Grad der Übereinstimmung zwischen . . .“

Antimonide des Eisens und des Cadmiums.



Fig. 1.
60 Gew.-Proz. Fe. 120fache Vergrößerung.

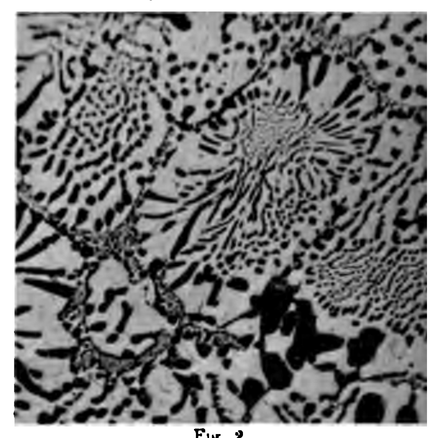


Fig. 2.
19,5 Gew.-Proz. Fe. 200fache Vergrößerung.

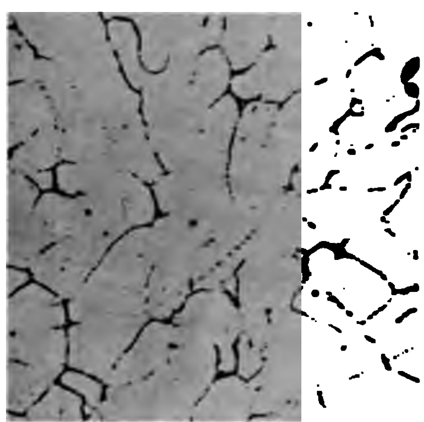


Fig. 3.
41.2 Gew.-Proz. Fe. 120fache Vergrößerung.

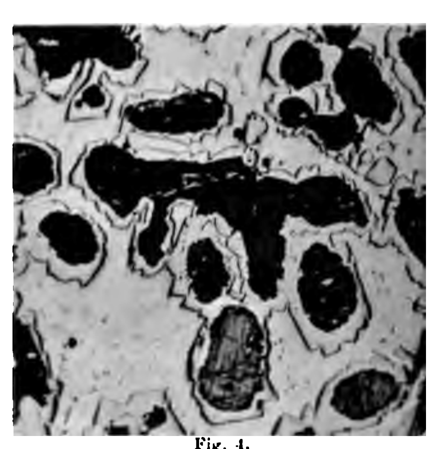


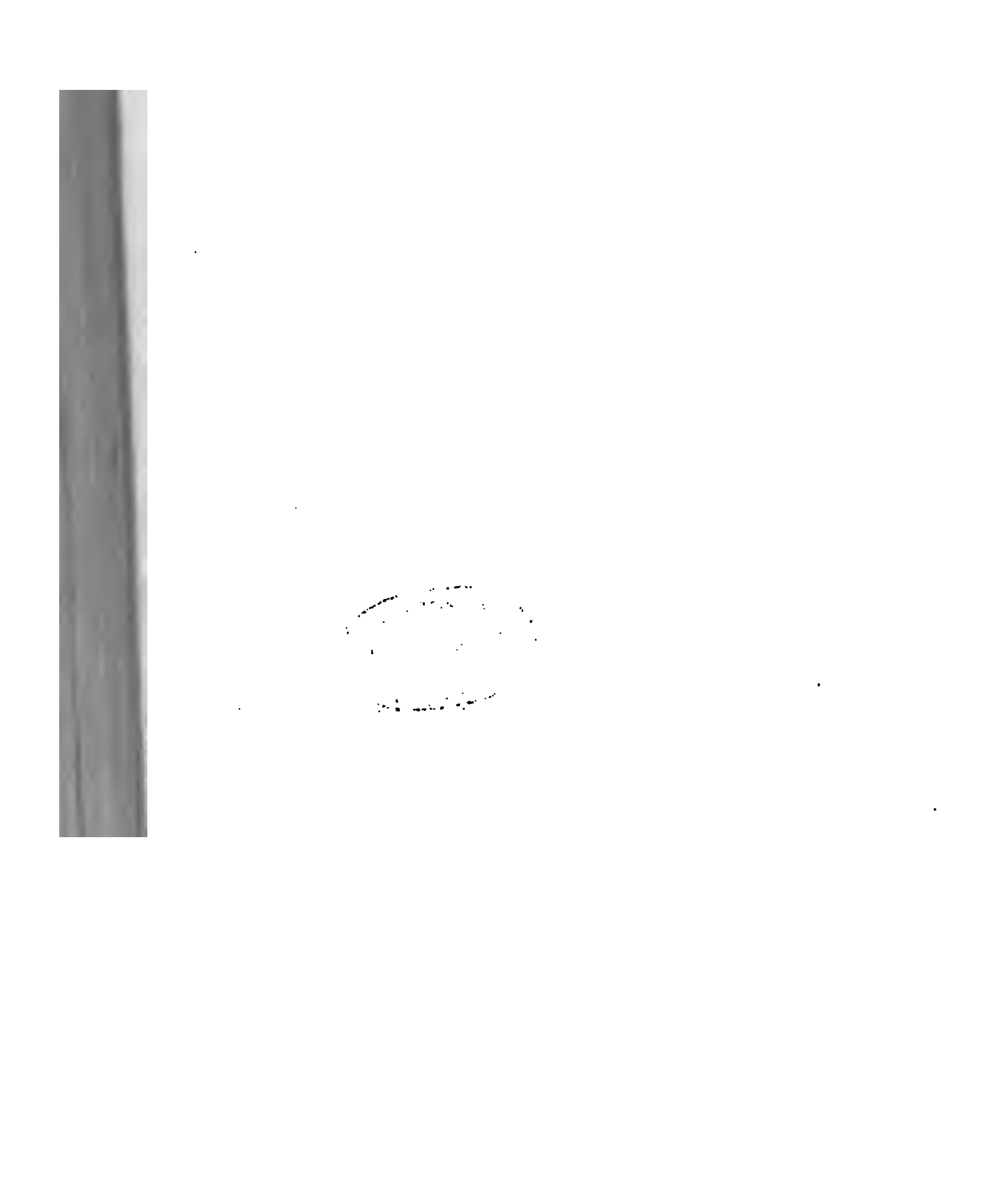
Fig. 4.
18,9 Gew.-Proz. Fe. 120fache Vergrößerung.



Fig. 5.
18,9 Gew.-Proz. Fe. 120fache Vergrößerung.



5 Gew.-Proz. Fe. 100fache Verg



A... ude de... Eisens u...

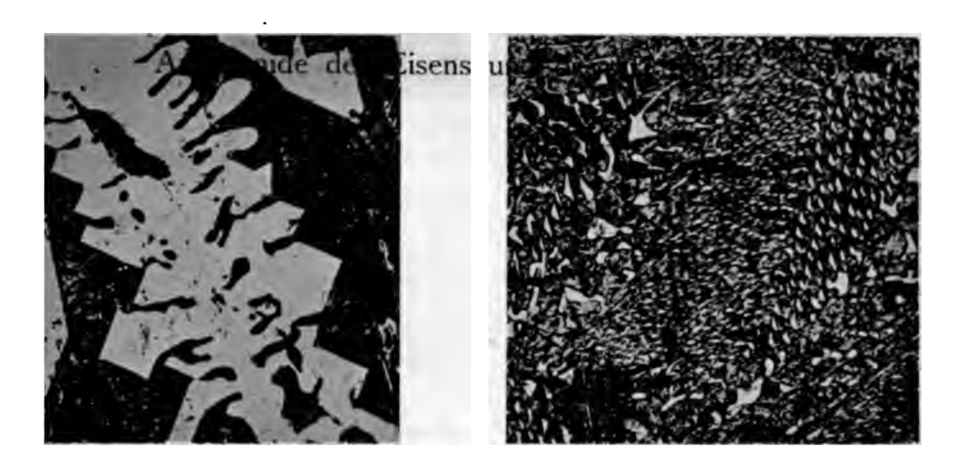


Fig. 7.
w.-Proz. Fe. 100fache Vergrößerung.

Fig. 8.
60 Gew.-Pr... Cd. 120fache Vergrößerung.

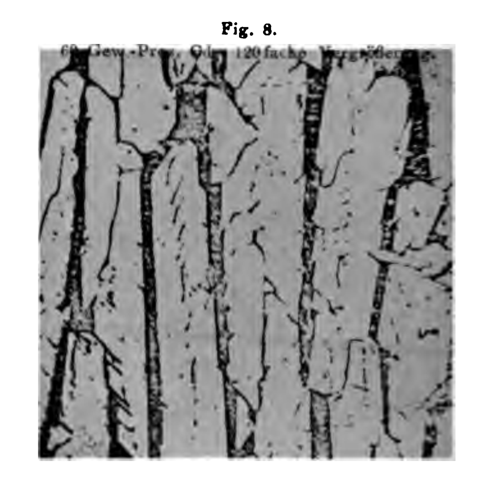
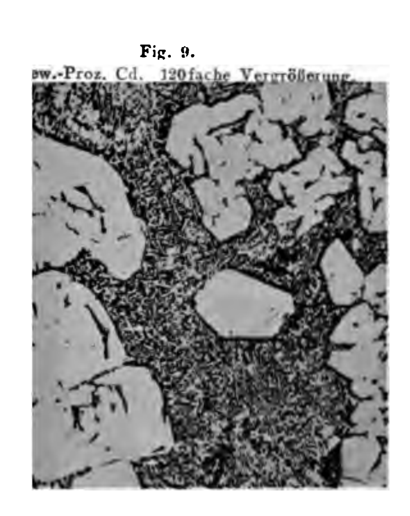


Fig. 9.
ew.-Proz. Cd. 120fache Vergrößerung.

Fig. 10.
59 Gew.-Proz. Cd. 120fache Vergrößerung.



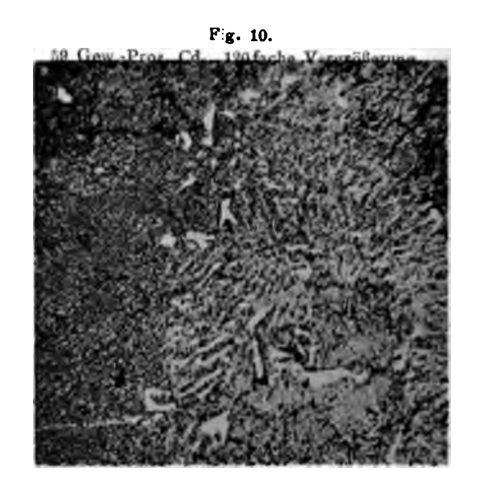
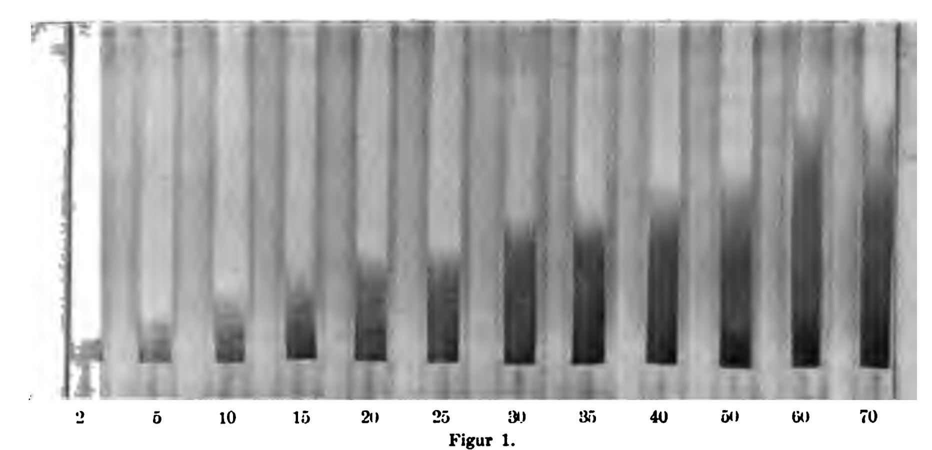


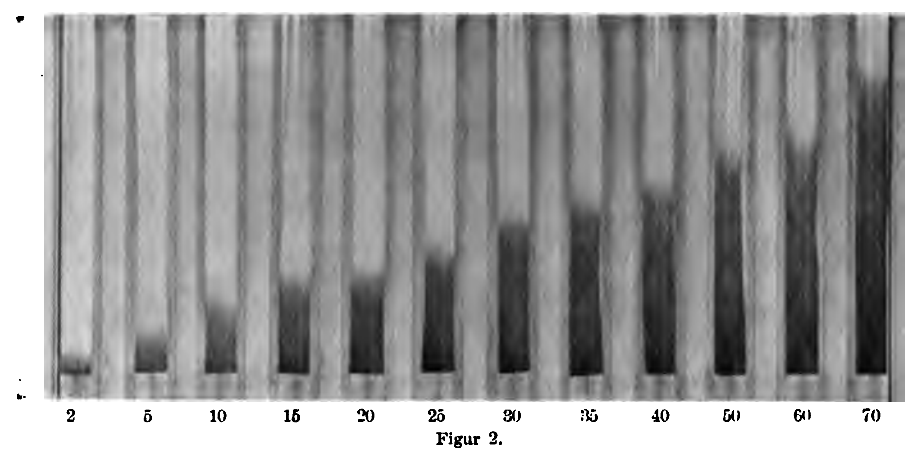
Fig. 11.
w.-Proz. Cd. 120fache Vergrößerung.

Fig. 12.
48,33 Gew.-Proz. Cd. 120fache Vergrößerung.

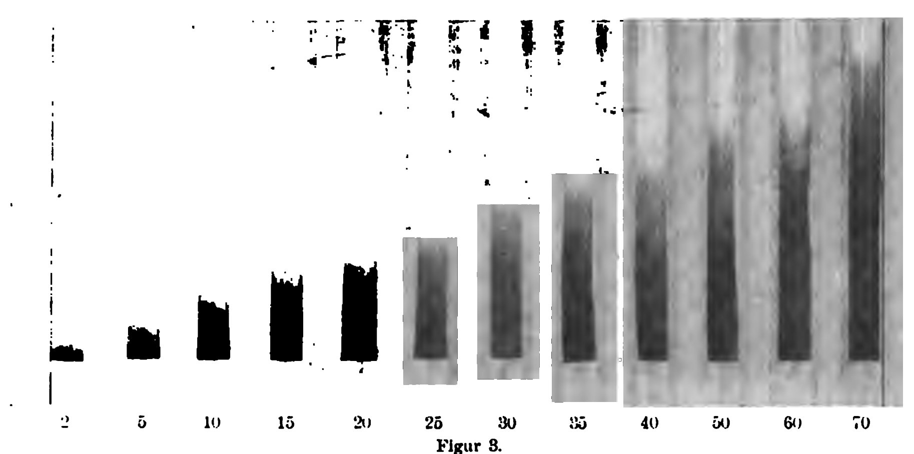
u. N. Konstantinow.



Figur 1.
Normal-Arsenbanden für die angegebenen Mengen As_2O_3 in Mikromilligrammen im ursprünglichen Zustan



Figur 2.
Normal-Arsenbanden für die angegebenen Mengen As_2O_3 in Mikromilligrammen nach Entwicklung mit Salzs



Figur 3.
Normal-Arsenbanden für die angegebenen Mengen As_2O_3 in Mikromilligrammen nach Entwicklung mit Ammo

NGER und *Black.*

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).




U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036236721

